



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 294 930 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 35/18

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 04 B / 341 180 6	(22)	31.05.90	(44)	17.10.91
(71)	VEB Feuerfestwerke Wetro, Siedlung Nr. 19, O - 8601 Wetro, DE				
(72)	Chudak, Hans-Rainer, Dipl.-Chem.; Hinze, Detlef, Dipl.-Ing.; Zschiedrich, Wolfgang, Dr. rer. nat.; Ott, Bernd, Dipl.-Ing.; Becher, Margit, Dipl.-Ing.; Paulick, Otfried; Schmidtke, Georg, Dipl.-Ing., DE				
(73)	VEB Feuerfestwerk Wetro, O - 8601 Wetro; VEB Glasinvest Radebeul, O - 8122 Radebeul; VEB Glaswerk Döbern, O - 7572 Döbern, DE				
(54)	Schmelzmullit-Steine mit hoher thermischer und mechanischer Beständigkeit				

(55) Schmelzmullit-Steine; pyrotechnische Anlagen; Formsteinausmauerung; Tonerde; α - Al_2O_3 -Gehalt; pyrogene Kieselsäure; Kieselsool; amorphes SiO_2 ; Mullit; Gefüge; Kaltdruckfestigkeit; Heißbiegefestigkeit

(57) Die Erfindung betrifft Schmelzmullit-Steine mit hoher thermischer und mechanischer Beständigkeit für die Zustellung von pyrotechnischen Anlagen mit Formsteinausmauerung. Erfindungsgemäß werden einer Masse zur Herstellung von Schmelzmullit-Steinen, bestehend aus verschiedenen Schmelzmullitkörnungen und plastischem Bindemittel in Form von geschlämmtm Kaolin und/oder feuerfestem Bindeton, zusätzlich feingemahlene Tonerde mit einem α - Al_2O_3 -Anteil zwischen 85 und 95 % und pyrogene Kieselsäure in Form des Anfallproduktes der Entstaubungsanlage der Ferrosiliciumproduktion und/oder Kieselsool mit einem SiO_2 -Anteil von 30 % sowie gegebenenfalls feinkörniges Siliciumcarbid und/oder Silicium zugegeben. Beim Erzeugnisbrand der aus der Masse hergestellten Formlinge, der bei einem Kegelfallpunkt von vorzugsweise PK 148 bis 156 vorgenommen wird, entsteht aus dem amorphen SiO_2 der pyrogenen Kieselsäure bzw. des Kieselsools und der feingemahlene Tonerde Mullit. Die Tonerde mit dem α - Al_2O_3 -Anteil zwischen 85 und 95 % ist einerseits noch so reaktiv, daß eine gute Mullitusbildung erfolgen kann, andererseits aber so stabil, daß die Gefügewerte und Festigkeiten der Schmelzmullit-Steine nicht durch Schwindung der Tonerde herabgesetzt werden. Das feinkörnige Siliciumcarbid bzw. das Silicium wird bei Sintertemperatur teilweise oxidiert, wobei das SiO_2 in statu nascendi die Mullitusbildung zusätzlich verstärkt. Die sich ausbildende Mullitbindematrix verleiht dem Stein ein dichtes Gefüge, hohe Kaltdruck- und Heißbiegefestigkeiten sowie eine gute Druckfeuerbeständigkeit.

Erfindungsanspruch:

Schmelzmullit-Steine mit hoher thermischer und mechanischer Beständigkeit auf der Basis von 65 bis 95 Ma.-% grob-, mittel- und feinkörniger Schmelzmullitschamotte und 2 bis 15 Ma.-% plastischem Bindemittel in Form von geschlämmtm Kaolin und/oder feuerfestem Bindeton und bei denen der Erzeugnisbrand bei einem Kegelfallpunkt von vorzugsweise bei PK 148 bis PK 156 erfolgt, gekennzeichnet dadurch, daß zusätzlich

	0,5 bis 8 Ma.-%	pyrogene Kieselsäure in Form des Anfallproduktes der Entstaubungsanlage der Ferrosiliciumproduktion
und/ oder	1,5 bis 6 Ma.-%	Kieselöl mit einem SiO_2 -Anteil von 30 %
	2,0 bis 25 Ma.-%	feingemahlene Tonerde mit einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Anteil zwischen 85 und 95 %
	0 bis 4 Ma.-%	feingemahlenes Siliciumcarbid
und/ oder	0 bis 4 Ma.-%	feinkörniges Silicium

zugegeben werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft Schmelzmullit-Steine mit hoher thermischer und mechanischer Beständigkeit für die Zustellung von pyrotechnischen Anlagen mit einer Formsteinmauerung, vorzugsweise für die Ausmauerung der Gewölbe von Glaswannen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bekannt sind Schmelzmullit-Steine auf Basis von Schmelzmullitkörnungen, wobei als Bindemittel feuerfester Bindeton oder geschlämmtm Kaolin eingesetzt wird. Dabei werden die entsprechenden Schmelzmullitkörnungen mit dem Bindemittel gemischt und nach Trockenpreßverfahren auf hydraulischen oder Spindelpressen abgeformt, getrocknet und bei einem Kegelfallpunkt um PK 171 gesintert. Diese Erzeugnisse besitzen trotz der hohen Sintertemperatur nur relativ geringe Kaltdruckfestigkeiten und ungenügende thermische Eigenschaften.

Weiterhin bekannt sind Schmelzmullit-Steine, bei denen zur Erzielung einer Mullitbindematrix Quarzmehl und feinkörniger Schmelzkorund in die Preßmassen eingeführt werden. Zum Erreichen befriedigender thermomechanischer Eigenschaften werden jedoch Sintertemperaturen um PK 171 benötigt.

Außerdem sind Schmelzmullit-Steine bekannt, denen zur Erzielung einer stabilen Bindematrix Quarzmehl zugesetzt wird, das beim Sintern mit dem im Schmelzmullit vorhandenen freien Korund zu Mullit reagiert. Hierbei sind ebenfalls Sintertemperaturen um PK 171 erforderlich, und das Verfahren kann nur bei Schmelzmullit mit einem Al_2O_3 -Gehalt von mehr als 75 % eingesetzt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Schmelzmullit-Steine mit hoher thermischer und mechanischer Beständigkeit herzustellen. Die hohe thermische und mechanische Beständigkeit wird durch sehr gute Kaltdruck- und Heißbiegefestigkeiten und hohe Temperaturwechsel- und Druckfeuerbeständigkeit gewährleistet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die Zusammensetzung von Schmelzmullit-Steinen zu verändern, um die Zielstellung zu erreichen. Erfindungsgemäß werden einer Masse zur Herstellung von Schmelzmullit-Steinen, bestehend aus verschiedenen Schmelzmullitkörnungen und plastischem Bindemittel in Form von geschlämmtm Kaolin und/oder feuerfestem Bindeton, zusätzlich feingemahlene Tonerde mit einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Anteil zwischen 85 und 95 % und pyrogene Kieselsäure in Form des Anfallproduktes der Entstaubungsanlage der Ferrosiliciumproduktion und/oder Kieselöl mit einem SiO_2 -Anteil um 30 % sowie gegebenenfalls feinkörniges Siliciumcarbid und/oder Silicium zugegeben.

Die Masse wird mit Sulfitablauge und Wasser und/oder Tonschlacker auf die gewünschte Preßfeuchte gebracht und nach dem Trockenpreßverfahren auf hydraulischen oder Spindelpressen abgeformt. Die Formlinge werden nach dem Trocknen vorzugsweise bei einem Kegelfallpunkt zwischen PK 148 und 156 gesintert. Das amorphe SiO_2 der pyrogenen Kieselsäure bzw. des Kieselöls reagiert bei Sintertemperatur mit der feingemahlene Tonerde zu Mullit.

Die feingemahlene Tonerde mit einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Anteil zwischen 85 und 95 % ist durch den noch verbleibenden Gehalt an Übergangstonerden einerseits so reaktiv, daß eine gute Mullitusbildung bei Sintertemperatur gewährleistet ist.

Andererseits ist der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Anteil jedoch so hoch, daß die Gefügewerte und Festigkeiten der Schmelzmullit-Steine nicht durch Schwindung der Tonerde herabgesetzt werden. Ein Teil des gegebenenfalls zugegebenen feinkörnigen Siliciumcarbids und/oder Siliciums wird beim Sintern oxidiert. Durch das SiO_2 in statu nascendi wird die Mullitusbildung zusätzlich verstärkt.

Die sich ausbildende Mullitbindematrix verleiht dem Stein ein dichtes Gefüge, hohe Kaltdruck- und Heißbiegefestigkeiten und eine gute Temperatur- und Druckfeuerbeständigkeit.

Durch die Zugabe der feingemahlten Tonerde und der pyrogenen Kieselsäure bzw. des Kieselsols zur Preßmasse wird zusätzlich die Gründfestigkeit der Formlinge erhöht.

Ausführungsbeispiel 1

In ein Mischaggregat, vorzugsweise einen Gegenstromschnellmischer werden

45 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 1 bis 3 mm
und 30 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 0 bis 1 mm

gegeben, trocken vorgemischt und anschließend mit Tonschlacker versetzt. Danach werden 5 Ma.-% feuerfester Bindeton und 20 Ma.-% Schmelzmullitschamottekörnung < 0,1 mm untermischt.

Die fertige Masse wird auf einer hydraulischen Presse mit einem spezifischen Preßdruck von 70 MPa zu Formsteinen verarbeitet.

Die Preßlinge werden nach dem Trocknen in einem Tunnelofen bei einem Kegelfallpunkt von PK 171 gesintert.

Diese herkömmliche Schmelzmullit-Steinqualität hat folgende Gütewerte:

Al ₂ O ₃ -Gehalt	74,3%
Kaltdruckfestigkeiten	63,2 MPa
Offene Porosität	18,3%
Rohdichte	2,58 g/cm ³
Druckfeuerbeständigkeit, T _A	> 1700°C

Ausführungsbeispiel 2

Wie in Ausführungsbeispiel 1 werden in einem Gegenstromschnellmischer

45,0 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 1 bis 3 mm
30,0 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 0 bis 1 mm
12,5 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion < 0,1 mm
10,0 Ma.-% feuerfester Bindeton
0,5 Ma.-% pyrogene Kieselsäure in Form des Anfallproduktes der Entstaubungsanlage der

Ferrosiliciumproduktion mit folgenden durchschnittlichen Eigenschaften:

SiO ₂ -Gehalt	97,33%
Fe ₂ O ₃ -Gehalt	0,30%
Al ₂ O ₃ - u. TiO ₂ -Gehalt	0,31%
Na ₂ O- u. K ₂ O-Gehalt	0,21%
MgO- u. CaO-Gehalt	1,32%
P ₂ O ₅ -Gehalt	0,06%
spezifische Oberfläche (BET)	20 m ² /g

und 2,0 Ma.-% feingemahlene Tonerde mit einem α-Al₂O₃-Anteil zwischen 85 und 95%

mit Tonschlacker gemischt und auf einer hydraulischen Presse mit einem spezifischen Preßdruck von 70 MPa zu Formsteinen verarbeitet. Die Formsteine wurden nach dem Trocknen in einem Tunnelofen bei einem Kegelfallpunkt von PK 151 gesintert. Die resultierende Steinqualität wird durch folgende Gütewerte charakterisiert:

Al ₂ O ₃ -Gehalt	67,3%
Kaltdruckfestigkeiten	71,3 MPa
Offene Porosität	16,0%
Rohdichte	2,65 g/cm ³
Druckfeuerbeständigkeit, T _A	> 1700°C

Ausführungsbeispiel 3

Wie in Ausführungsbeispiel 1 werden

45 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 1 bis 3 mm
25 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 0 bis 1 mm
11 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion < 0,1 mm
5 Ma.-% feuerfester Bindeton
4 Ma.-% pyrogene Kieselsäure in Form des Anfallproduktes der Entstaubungsanlage der
Ferrosiliciumproduktion mit im Ausführungsbeispiel 2 beschriebenen Eigenschaften
und 10 Ma.-% feingemahlene Tonerde mit einem α-Al₂O₃-Gehalt zwischen 85 und 95%

mit Tonschlacker gemischt und auf einer hydraulischen Presse mit einem spezifischen Preßdruck von 60 MPa verpreßt.

Nach dem Abbrand bei einem Kegelfallpunkt von PK 151 haben die Steine folgende Gütewerte:

Al ₂ O ₃ -Gehalt	72,5%
Kaltdruckfestigkeiten	112,3 MPa
Offene Porosität	14,3%
Rohdichte	2,68 g/cm ³
Druckfeuerbeständigkeit, T _A	> 1700°C

Ausführungsbeispiel 4

Wie in Ausführungsbeispiel 1 werden

- 45 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 1 bis 3 mm
- 25 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 0 bis 1 mm
- 2 Ma.-% feuerfester Bindeton
- 8 Ma.-% pyrogene Kieselsäure in Form des Anfallproduktes der Entstaubungsanlage der Ferrosiliciumproduktion mit den im Ausführungsbeispiel 2 beschriebenen Eigenschaften
- und 20 Ma.-% feingemahlene Tonerde mit einem α - Al_2O_3 -Anteil zwischen 85 und 95 %

mit Tonschlacker gemischt und auf einer hydraulischen Presse mit einem spezifischen Preßdruck von 60 MPa verpreßt. Folgende Parameter hat die Steinqualität nach dem Abbrand bei PK151:

Al_2O_3 -Gehalt	73,2 %
Kaltdruckfestigkeiten	120,5 MPa
Offene Porosität	14,4 %
Rohdichte	2,73 g/cm ³
Druckfeuerbeständigkeit, T_A	> 1700 °C

Ausführungsbeispiel 5

Wie in Ausführungsbeispiel 1 werden

- 45 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 1 bis 3 mm
- 20 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 0 bis 1 mm
- 10 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion < 0,1 mm
- 5 Ma.-% feuerfester Bindeton
- und 10 Ma.-% feingemahlene Tonerde mit einem α - Al_2O_3 -Anteil zwischen 85 und 95 %

trocken vorgemischt. Anschließend werden 5 Ma.-% Kieselsol mit einem SiO_2 -Anteil von 30 % untermischt und die fertige Masse auf einer hydraulischen Presse mit einem spezifischen Preßdruck von 70 MPa verpreßt. Die Formlinge werden nach dem Trocknen in einem Tunnelofen bei einem Kegelfallpunkt von PK151 gesintert. Folgende Werte wurden erhalten:

Al_2O_3 -Gehalt	71,7 %
Kaltdruckfestigkeiten	103,7 MPa
Offene Porosität	14,6 %
Rohdichte	2,67 g/cm ³
Druckfeuerbeständigkeit, T_A	> 1700 °C

Ausführungsbeispiel 6

Wie in Ausführungsbeispiel 1 werden

- 45,0 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 1 bis 3 mm
- 25,0 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 0 bis 1 mm
- 8,5 Ma.-% Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion < 0,1 mm
- 5,0 Ma.-% feuerfester Bindeton
- 4,0 Ma.-% pyrogene Kieselsäure in Form des Anfallproduktes der Entstaubungsanlage der Ferrosiliciumproduktion mit den im Ausführungsbeispiel 2 beschriebenen Eigenschaften
- 10,0 Ma.-% feingemahlene Tonerde mit einem α - Al_2O_3 -Gehalt zwischen 85 und 95 %
- und 2,5 Ma.-% Siliciumcarbid, aufgemahlen zu einer Kornfraktion mit einem Siebrückstand auf dem 0,063 mm-Sieb von 31 %

mit Tonschlacker gemischt, auf einer hydraulischen Presse mit einem spezifischen Preßdruck von 60 MPa abgeformt und anschließend bei einem Kegelfallpunkt von PK151 gesintert.

Die Steinqualität hat folgende Gütewerte:

Al_2O_3 -Gehalt	70,5 %
Kaltdruckfestigkeiten	146,5 MPa
Offene Porosität	12,6 %
Rohdichte	2,70 g/cm ³
Druckfeuerbeständigkeit, T_A	> 1700 °C

Ausführungsbeispiel 7

Wie in Ausführungsbeispiel 1 werden

	45,0 Ma.-%	Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 1 bis 3 mm
	30,0 Ma.-%	Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion 0 bis 1 mm
	8,5 Ma.-%	Schmelzmullitschamotte, Kornfraktion < 0,1 mm
	4,0 Ma.-%	pyrogene Kieselsäure in Form des Anfallproduktes der Entstaubungsanlage der Ferrosiliciumproduktion mit den im Ausführungsbeispiel 2 beschriebenen Eigenschaften
	10,0 Ma.-%	feingemahlene Tonerde mit einem α - Al_2O_3 -Gehalt zwischen 85 und 95%
und	2,5 Ma.-%	FeSi 95 nach TGL 6782 (Fe-Gehalt um 0,5 %), aufgemahlen auf einen Siebrückstand von 50,2 % auf dem 0,04 mm Sieb

mit Tonschlacke gemischt, auf einer hydraulischen Presse mit einem spezifischen Preßdruck von 60 MPa abgeformt und anschließend bei einem Kegelfallpunkt von PK 151 gesintert, wobei die Steinqualität folgende Parameter aufweist:

Al_2O_3	70,0 %
Kaltdruckfestigkeit	149,3 MPa
Offene Porosität	12,0 %
Rohdichte	2,70 g/cm ³
Druckfeuerbeständigkeit, T_A	> 1700 °C