



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1  
Patentgesetz

# PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **228 240 B1**

4(51) C 04 B 35/02  
C 04 B 35/04  
C 04 B 35/42

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

---

(21) WP C 04 B / 261 112 3 (22) 22.03.84 (45) 29.07.87  
(44) 09.10.85

---

(71) VEB Bandstahlkombinat „Hermann Matern“, 1220 Eisenhüttenstadt, Werkstraße 1, DD  
(72) Eckert, Manfred, Dipl.-Ing.; Burock, Ilona; Bergmann, Kerstin, Dipl.-Ing., DD

---

(54) **Feuerfeste, gebrannte Formkörper aus vorreagiertem Korn**

---

## Patentansprüche:

1. Feuerfester, gebrannter Formkörper aus vorreagiertem Periklas-Chromit-Material mit 17...22%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 1,5...2,5%  $\text{SiO}_2$  unter Zusatz von MgO-Sinter mit mehr als 94% MgO bei einer Brenntemperatur von 1750°C hergestellt, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich das vorreagierte Material aus Schmelzkorn und Mischsinter zusammensetzt, wobei der Schmelzkornanteil mit einer Körnung von 0,1...3 mm 60...80 Ma.-% beträgt und 20...40 Ma.-% Feinstanteil, bestehend aus einer Mischung aus einzeln oder gemeinsam vermahlenden Mischsinter und MgO-Sinter im Verhältnis 2:1 mit einer Körnung kleiner 0,1 mm eingesetzt wird.
2. Feuerfester, gebrannter Formkörper nach Pkt. 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Korngröße der Grobkomponente (0,1...3 mm) zu mindestens 40 Ma.-%, vorzugsweise 55...65 Ma.-%, im Bereich zwischen 1...3 mm liegt.
3. Feuerfester, gebrannter Formkörper nach Pkt. 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Körnung der Feinstkomponente zu mindestens 60 Ma.-%, vorzugsweise 70...90 Ma.-%, kleiner 0,063 mm ist.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft feuerfeste, gebrannte Steine aus vorreagiertem Periklas-Chromit-Material, die hohen Belastungen hinsichtlich thermischer Beanspruchung, Schlackenangriff und Temperaturwechsel gerecht werden und damit für die Zustellung von Stahlbehandlungsanlagen, vorrangig Entgasungsgefäßen, geeignet sind.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Infolge verschärfter Betriebsbedingungen bei der Stahlerzeugung sind in den letzten Jahren auch die Anforderungen an das feuerfeste Zustellungsmaterial erheblich gestiegen. Zur Herstellung solcher hochwertigen basischen Steine, deren wesentliches Qualitätsmerkmal gegenüber konventionellen Steinen die direkte Bindung zwischen Periklas- und Chromiteilchen darstellt, liegen zahlreiche technische Lösungen vor. Je nach vorherrschendem Beanspruchungstyp beruhen diese Lösungen auf dem Einsatz verschiedenartiger  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und MgO-Träger. Das können Sintermagnesite und Chromerze bzw. Chromerzkonzentrate als Einzelkomponenten oder ein durch gemeinsames Sintern (Mischsinter) oder Schmelzen (Schmelzkorn) beider Einzelkomponenten erhaltenes bereits vorreagiertes Material sein.

Da die Herausbildung guter Direktbindungskontakte die Anwendung hoher Brenntemperaturen erfordert, werden besonders Anforderungen an die Reinheit der Rohstoffe gestellt. Folglich gelangen in der Praxis vorwiegend synthetische Sintermagnesia sowie eisen- und silikatarmer Chromerze zum Einsatz.

Während bei Erzeugnissen, die aus Mischungen der Einzelkomponenten, Sintermagnesia und Chromerze bestehen, die für die Direktbindung erforderlichen hohen Temperaturen mit dem Steinbrand zugeführt werden, werden bei Verwendung von vorreagiertem Material die zur Herausbildung von Direktbindungskontakten notwendigen Festkörperreaktionen zwischen Periklas und Chromit bereits in den Rohstoff verlagert. Der Einfluß der Silikate beim Steinbrand sowie unter Einsatzbedingungen wird somit verringert.

Diese Steine zeichnen sich gegenüber den aus Einzelkomponenten hergestellten durch sehr gute thermochemische Stabilität, hohe Volumenbeständigkeit und hohe Dichte aus. Sie sind aber empfindlich gegen Spannungsschwankungen (z. B. Temperaturwechsel).

In der DE-EB 2209 536 werden feuerfeste Gegenstände, bestehend aus einer Mischung aus weniger als 4%  $\text{SiO}_2$  enthaltendem Chromitkern chemischer Qualität, stark gebranntem Magnesiakern und im wesentlichen aus geschmolzenen und wieder erstarrtem Chromit chemischer Qualität und stark gebranntem Magnesit zusammengesetzten Schmelzkorn, beschrieben. Der Nachteil der aus Sintermagnesia und Chromerze zusammengesetzten Erzeugnisse besteht in der weniger guten Volumen- und Schlackenbeständigkeit. Die aus Rohstoffkombinationen von Schmelzkorn oder Mischsinter mit Sintermagnesia und/oder einem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Träger zusammengesetzten Steine zeigen aber gegenüber den aus 100% eines vorreagierten Materials bestehenden Produkten in bestimmten Eigenschaften, wie der Volumenbeständigkeit und der thermochemischen Stabilität noch Nachteile.

Bekannte Erzeugnisse, die als Zustellungsmaterial für Stahlgasungsgefäße verwendet werden, bestehend aus 100% Periklas-Chromit-Schmelzkorn. Damit weisen sie aber Mängel in bezug auf Gefügeelastizität und Temperaturwechselbeständigkeit auf. Das Einkomponentensystem ist nicht in der Lage, auftretende Spannungsschwankungen in hinreichendem Maße auszugleichen. Dadurch kommt es zu vorzeitigem Verschleiß infolge Abschälens des Zustellungsmaterials.

In der DE-EB 2350 662 wird ein Material zur Herstellung von ff-Steinen, bestehend aus Magnesia, handelsüblichem reinem Chromoxid, einem minimalen Anteil Kieselerde und einem geschmolzenen oder gesinterten Gemisch aus grobkörnigem Magnesia oder Chromerze, und dessen Herstellung beschrieben. Analog wird in der AT-EB 353 154 ein Material für die Herstellung von ff-Steinen beschrieben, das sich aus einem Einkomponentensystem (Schmelzkorn oder Mischsinter), in grober und mittlerer Fraktion sowie reinem Magnesia und reinem Chromoxid in feinsten Fraktion zusammensetzt. Diese erwähnten Kombinationen von Schmelzkorn mit aktiv reagierender Sintermagnesia und/oder einem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Träger bewirken zwar eine deutliche Erhöhung des Spannungsausgleichsvermögens, führen aber zur Verringerung der Volumenbeständigkeit und der thermochemischen Stabilität.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, basische feuerfeste Formkörper mit allseitig optimal ausgebildeten physikalischen und thermomechanischen Eigenschaften, vorzugsweise für die Zustellung von Strahlentgasungsgefäßen, zu erhalten.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch Anwendung einer neuartigen Versatzstruktur die Gefügeelastizität und Temperaturwechselbeständigkeit konventioneller Schmelzkornsteine zu verbessern, ohne daß andere Eigenschaften negativ beeinflußt werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch einen feuerfesten, gebrannten Formkörper aus vorreagiertem Periklas-Chromit-Material mit 17...22%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 1,5...2,5%  $\text{SiO}_2$  unter Zusatz von MgO-Sinter mit mehr als 94%, der bei einer Brenntemperatur von 1790°C hergestellt wurde, gelöst, bei dem für den Ausgleich von Gefügespannungen notwendige Unterbrechungen des Einkomponentensystems (Schmelzkorn) durch ein Material erfolgt, welches vorwiegend aus einem ebenfalls vorreagierten, aber einem anderen Ursprungstyp angehörenden Korn (Mischsinter) besteht.

Bedingt durch den Herstellungsprozeß reagiert Mischsinter beim Steinbrand sowie beim Einsatz der Steine aktiver als Schmelzkorn, aber wesentlich träger als die Einzelkomponenten Sintermagnesia und Chromerz. Eine optimale Aktivierung, als entscheidender Faktor für den späteren Spannungsausgleich, wird hauptsächlich durch zwei Maßnahmen erreicht. Zum einen wird der Mischsinter in Form von Feinstkorn in die Mischung eingebracht, um eine möglichst große Reaktionsfläche zu schaffen. Zum anderen wird zusätzlich ebenfalls fein aufgemahlene Sintermagnesia beigemischt. Das Verhältnis zwischen Mischsinter und Sintermagnesia sollte etwa 2:1 betragen. Beide Komponenten können gemeinsam oder einzeln vermahlen und dosiert werden. Die obere Korngrenze der aus beiden Materialien bestehenden Feinstkomponenten liegt bei 0,1 mm und nimmt 20...40 Ma.-% des Versatzes ein. Mindestens 60 Ma.-%, vorzugsweise 70...90 Ma.-%, sollten kleiner 0,063 mm sein. Das Grobkorn besteht vollständig aus Schmelzkorn und nimmt etwa 60...80 Ma.-% des Versatzes ein. Seine Korngröße beträgt 0,1...3 mm. Davon liegen mindestens 40 Ma.-%, vorzugsweise 55...65 Ma.-%, im Bereich von 1...3 mm.

Feuerfeste, basische Formkörper im Sinne der Erfindung besitzen dieselben Vorzüge wie vollständig aus Periklas-Chromit-Schmelzkorn produzierte Steine, sind aber darüber hinaus durch ein hohes Spannungsausgleichsvermögen charakterisiert, was sich besonders in einer sehr guten Temperaturwechselbeständigkeit äußert. Folglich wird mit der Herstellung erfindungsgemäßer Formkörper der Hauptmangel konventioneller Schmelzkornsteine abgebaut.

## Ausführungsbeispiele

Die Herstellung der feuerfest gebrannten Formkörper aus vorreagiertem Korn wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Erfindungsgemäß werden drei verschiedene Rohstofftypen:

- Periklas-Chromit-Schmelzkorn,
- Periklas-Chromit-Mischsinter und
- MgO-Sinter eingesetzt.

### 1. Beispiel

Die Preßmassenmischungen werden aus

70 Ma.-%	Grobkorn 0,1...3 mm
	Schmelzkorn
und 30 Ma.-%	Feinkorn kleiner 0,1 mm
davon aus	
20 Ma.-%	Mischsinter kleiner 0,1 mm
und 10 Ma.-%	MgO-Sinter kleiner 0,1 mm

unter Zugabe bekannter Bindemittel zusammengestellt.

Dabei enthalten Schmelzkorn sowie Mischsinter mindestens 15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und weniger als 3%  $\text{SiO}_2$ . Der MgO-Sinter muß mindestens 94% MgO enthalten. Das Grobkorn besteht aus 100% Schmelzkorn, welches auf eine Maximalgröße von 3 mm zerkleinert wird und mindestens 50% im Bereich 1...3 mm enthält. Die als Feinstkomponente dienenden Rohstoffe Mischsinter und MgO-Sinter werden einzeln vermahlen, bis 80% Masse des Materials kleiner 0,063 mm sind.

Der Feinstanteil besteht aus zwei Rohstofftypen, wobei das Verhältnis zwischen Mischsinter und MgO-Sinter 2:1 beträgt. Die Preßmassenmischungen werden zu Formkörpern verarbeitet und nach ausreichender Trocknung bei Brenntemperaturen von 1750°C gebrannt.

Die nach beschriebener Methode hergestellten Periklas-Chromit-Steine enthalten ca. 60% MgO, ca. 18%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und ca. 1%  $\text{SiO}_2$  und weisen folgende physikalischen und thermomechanischen Eigenschaften auf:

• Rohdichte	3,10...3,20	g/cm <sup>3</sup>
• offene Porosität	16...18	%
• Druckfestigkeit bei Raumtemperatur	45...75	MPa
• Heißbiegebruchfestigkeit bei 1500°C	2,5...5,0	MPa
• Temperaturwechselbeständigkeit	7...10 Wasserabschrekungen	

## 2. Beispiel

Die Preßmassenmischungen werden aus

60 Ma.-% Grobkorn 0,1 ... 3 mm Schmelzkorn  
und 40 Ma.-% Feinkorn kleiner 0,1 mm

davon aus

26 Ma.-% Mischsinter kleiner 0,1 mm  
und 13 Ma.-% MgO-Sinter kleiner 0,1 mm

unter ZUGABE bekannter Bindemittel zusammengestellt.

Die weiteren Angaben entsprechen denen im 1. Beispiel bereits gemachten Ausführungen, wobei der Mindestanteil Schmelzkorn im Bereich 1 ... 3 mm auf 65% ansteigt.

Die physikalischen und thermomechanischen Eigenschaften der fertigen feuerfesten, gebrannten Formkörper liegen in den im 1. Beispiel angeführten Bereichen.

## 3. Beispiel

Die Preßmassenmischungen werden aus

80 Ma.-% Grobkorn 0,1 ... 3 mm Schmelzkorn  
und 20 Ma.-% Feinkorn kleiner 0,1 mm

davon aus

15 Ma.-% Mischsinter kleiner 0,1 mm  
und 6,5 Ma.-% MgO-Sinter kleiner 0,1 mm

unter Zugabe bekannter Bindemittel zusammengestellt.

Die weiteren Angaben entsprechen denen bereits im 1. Beispiel gemachten Ausführungen, wobei der Mindestanteil Schmelzkorn im Bereich 1 ... 3 mm auf 40% absinkt.

Die physikalischen und thermomechanischen Eigenschaften der fertigen feuerfesten, gebrannten Formkörper liegen in den im 1. Beispiel angeführten Bereichen.