

(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
29. August 2013 (29.08.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/124183 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 35/482 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/052744

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Februar 2013 (12.02.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 003 483.0
21. Februar 2012 (21.02.2012) DE

(71) Anmelder: **TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG** [DE/DE]; Akademiestr.
6, 09599 Freiberg (DE).

(72) Erfinder: **ANEZIRIS, Christos**; Lessingstrasse 20 c,
09599 Freiberg (DE). **GEHRE, Patrick**; Obermarkt 7,
09599 Freiberg (DE). **SCHAFFÖNER, Stefan**; Franz-
Kögler-Ring 127, 09599 Freiberg (DE).

(74) Anwalt: **KAILUWET & UHLEMANN
PATENTANWÄLTE**; Bamberger Strasse 49, 01187
Dresden (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, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: THERMAL SHOCK-RESISTANT AND CORROSION-RESISTANT CERAMIC MATERIAL BASED ON CALCIUM
ZIRCONATE AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : THERMOSCHOCK- UND KORROSIONSBESTÄNDIGER KERAMIKWERKSTOFF AUF DER BASIS
VON CALCIUMZIRKONAT UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a thermal shock-resistant and corrosion-resistant ceramic material based on calcium zirconate and a process for producing the material. Shaped or unshaped products for energy technology, metallurgy, the automobile industry, the glass and cement industry and the chemical industry can be produced from the ceramic material. The invention addresses the technical problem of developing a thermal shock-resistant and corrosion-resistant ceramic material from which large-volume solid and hollow components can be produced. To ensure a high chemical resistance, the ceramic binder matrix in the composition should largely correspond to the composition of the material. According to the invention, the macrostructure of the material consists of presynthesized calcium zirconate-containing crushed material having an ZrO_2/CaO ratio in the range from 1.6:1 to 1:1.5 and a particle size of from 150 μm to 6 mm in a proportion of greater than 50 % by mass and a binder matrix which is composed of fine-grained calcium zirconate and/or zirconium oxide having grain sizes in the range from 50 nm to 150 μm and has been sintered at > 1400°C and surrounds the crushed material.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen thermoschock- und korrosionsbeständigen Keramikwerkstoff auf der Basis von Calciumzirkonat sowie ein Verfahren zur Herstellung des Werkstoffes. Aus dem Keramikwerkstoff können geformte oder ungeformte Erzeugnisse für die Energietechnik, die Metallurgie, die Automobilindustrie, die Glas- und Zementindustrie und die chemische Industrie hergestellt werden. Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, einen thermoschock- und korrosionsbeständigen Keramikwerkstoff zu entwickeln, aus dem großvolumige Voll- und Hohlbauteile herstellbar sind. Zur Gewährleistung einer hohen chemischen Beständigkeit soll die keramische Bindematrix in der Zusammensetzung der Werkstoffzusammensetzung weitgehend entsprechen. Erfindungsgemäß besteht das Gefüge des Werkstoffes aus vorsynthetisiertem calciumzirkonathaltigen Brechgranulat mit einem ZrO_2/CaO -Verhältnis zwischen 1,6: 1 und 1: 1,5 und einer Korngröße von 150 μm bis 6 mm mit einem Anteil größer 50 Masse% und einer das Brechgranulat umgebenden bei > 1400 °C gesinterten Bindematrix aus feinkörnigem Calciumzirkonat und/oder Zirkonoxid mit Korngrößen zwischen 50 nm und 150 μm .

WO 2013/124183 A2

Thermoschock- und korrosionsbeständiger Keramikwerkstoff auf der Basis von Calciumzirkonat und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft einen thermoschock- und korrosionsbeständigen Keramikwerkstoff auf der Basis von Calciumzirkonat sowie ein Verfahren zur Herstellung des Werkstoffes. Aus dem Keramikwerkstoff können geformte oder ungeformte Erzeugnisse für die Energietechnik, die Metallurgie, die Automobilindustrie, die Glas- und Zementindustrie und die chemische Industrie hergestellt werden.

Die Patentschrift **DE 23 20 470 C3** beschreibt die Verwendung von Calciumzirkonat, dass durch Calcinieren von feingemahlenem Zirkonoxid mit einer Teilchengröße von $< 60 \mu$ und Calciumcarbonat in einem Molverhältnis von 1 : 0,8 bis 1 : 0,95 in Gegenwart von 1 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf Gesamtmischung, Calciumfluorid innerhalb eines Temperaturbereiches von 900 bis 1250 °C erhalten worden ist, zur Herstellung von feuerfesten Formkörpern. Der Bereich der Reaktionstemperatur wird nach unten durch die Reaktivität bei der Calcinierungsreaktion begrenzt. Unterhalb von 900 °C findet kein nennenswerter Umsatz zwischen CaO und ZrO_2 statt. Die obere Grenze des Temperaturbereiches ist dadurch gegeben, dass sich das monokline Zirkonoxid, insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 1250 °C, in chemisch inaktives, kubisch stabilisiertes Zirkonoxid umwandelt, welches sich der Calciumzirkonatumwandlung entzieht.

Die Patentschrift **DE 17 71 273 C3** betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Keramik-Teilen aus stabilisiertem Zirkonoxid, wobei in einer ersten Stufe äquimolare Mengen von Zirkonoxid oder von thermisch zu Zirkonoxid zersetzbaren Verbindungen und Calciumoxid oder von thermisch zu Calciumoxid zersetzbaren Verbindungen in Gegenwart von Aluminiumoxid und/oder Eisenoxid und/oder Siliziumoxid durch Brennen bei 1100 bis 1300 °C zu Calciumzirkonat umgesetzt werden und das entstandene Vorprodukt in Pulverform in der zweiten Stufe mit weiterem Zirkonoxid vermischt und das Gemisch nach Verarbeiten zu Formkörpern bei Temperaturen über 1600 °C gesintert wird. Es wird mindestens soviel Aluminiumoxid und/oder Eisenoxid und/oder Siliziumoxid zugesetzt, dass der gegebenenfalls nicht umgesetzte Anteil an Erdalkalimetalloxid gebunden wird. Der Zusatz dieser Oxide bewirkt, dass in der ersten Stufe ein leicht zerreibbares Vorprodukt erhalten wird und in der zweiten Stufe der Sintervorgang gefördert wird. In der zweiten Stufe wird soviel Zirkonoxid zugegeben, dass der zu dessen Stabilisierung erforderliche Gehalt an Erdalkalioxid von 10 bis 30 Mol% erreicht wird. Nach dem Verfahren sind Zirkonoxidkeramiken herstellbar, die 10 bis 30 Mol%

Erdalkalioxide und weitere Oxide wie Aluminiumoxid und/oder Eisenoxid und/oder Siliziumoxid enthalten. Nachteilig ist der beim Sintern auftretende lineare Schwund von $> 10\%$. Großformatige Keramikteile mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit sind deshalb nicht herstellbar.

CN 101759229 A beschreibt die Herstellung von chemisch beständigem CaZrO_3 mit guten Thermoschockeigenschaften für den Einsatz in Zementdrehrohröfen. Für die Herstellung werden SiO_2 -freies ZrO_2 und Ca(OH)_2 vermengt und gesintert. Das derart hergestellte CaZrO_3 wird in einem weiteren Schritt in der Korngröße $0 - 3,5\text{ mm}$ mit hochreinem MgO im Korngrößenbereich $0 - 4\text{ mm}$ vermengt und zu einem MgO-CaZrO_3 -Stein verarbeitet.

Duran et al. beschreiben die Herstellung feinkörniger Materialien bestehend aus verschiedenen Phasen im System $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ durch Synthese aus Zirkoniumtetrabutoxid und hydratisiertem Calciumnitrat.

In dem Patent **JP 60054971 A** wird ein feuerfester Werkstoff bestehend aus $\text{CaZrO}_3\text{-Ca}_3\text{Si}_2\text{ZrO}_9\text{-CaZr}_4\text{O}_9$ beschrieben.

In der **DE 10 2005 036 394 B4** wird ein Werkstoff beschrieben, indem einem zirkondioxidfreien Feuerfestoxidpulver mit einem Anteil von mindestens $90\text{ Gew.}\%$ und einer Korngröße zwischen $1\text{ und }150\text{ }\mu\text{m}$ ein MgO teil- oder vollstabilisiertes Zirkondioxidpulver mit einem Anteil bis zu $5\text{ Gew.}\%$ und einer Korngröße zwischen $1\text{ und }20\text{ }\mu\text{m}$ und ein Titandioxidpulver mit einem Anteil bis zu $5\text{ Gew.}\%$ und einer Korngröße zwischen $50\text{ nm bis zu }20\text{ }\mu\text{m}$ zugegeben werden. Diesem Gemisch kann ein weiteres feuerfestes Oxidpulver mit einem Anteil bis zu $5\text{ Gew.}\%$ und einer Korngröße zwischen $1\text{ und }20\text{ }\mu\text{m}$ zugegeben werden. Als weiteres feuerfestes Oxidpulver werden Aluminiumoxid und/oder Magnesiumoxid und/oder Yttriumoxid und/oder Ceroxid bevorzugt. Bei der Sinterung oberhalb 1550°C oder während der Anwendung des Keramikwerkstoffs wird der MgO Stabilisator des Zirkondioxids entzogen und es entstehen mit dem Matrixwerkstoff Spinellphasen und/oder Magnesiumtitanat. Weiterhin können Zirkoniumtitanat und/oder Aluminiumtitanat gebildet werden. Die Zirkondioxiddestabilisierung und die Bildung der neuen Phasen führen in Summe zur Entstehung von unterkritischen Rissen in der Keramikmatrix, die die Thermoschock-beständigkeit erheblich verbessern. Aus einem solchen feinkörnigen Schlicker, feinkörnigen Masse oder feinkörnigem Granulat können überwiegend nur dünnwandige kleinvolumige Hohlbauteile erzeugt werden, da die Sinterung mit einer Schwindung größer $10\text{ Vol.}\%$ behaftet ist.

In der Patentschrift **CH 469 641 A** der Schweizerischen Eidgenossenschaft wird ein spinellhaltiges Formteil beschrieben, bei welchem ein Silikatglaspulver zugesetzt wird, um die Thermoschockbeständigkeit zu verbessern. In diesem Fall verschlechtert das Silikatglaspul-

ver deutlich die chemischen aber insbesondere die thermomechanischen Eigenschaften im Hochtemperaturbereich oberhalb 1500 °C.

In **DE 26 24 299 C3** werden hydraulisch abbindende hochtonerdehaltige Feuerbetone mit Spinellzugaben in Schieberplatten eingesetzt. In der **DE 24 59 601 B1** wird eine feuerfeste, keramische Masse bestehend aus Spinell, Kohlenstoff und Silizium beschrieben. In **DE 1 571 393 A** wird ein feuerfestes Material bestehend aus MgO und einer beträchtlichen Menge eines magnesiahaltigen Spinell-Bildners demonstriert. Die Handhabung und die Formgebung solcher Werkstoffe sind aufgrund der Hydratation des MgO zu Mg(OH)₂ als sehr kritisch einzustufen.

Weiterhin werden in der **EP 1 670 975 A1** Spinellerzeugnisse mit der Zugabe von Bindemitteln beschrieben. In der **EP 0 535 233 B1** werden Alumina-Spinell Massen mit geringen Zementzusätzen präsentiert. In WO 01/60761 A1 werden kohlenstoffgebundene Erzeugnisse mit MgO und Spinellzusätzen aufgelistet.

Nachteilig bei vielen bekannten Keramikwerkstoffen ist, dass bei der Sinterung eine Schwindung von größer 10 Vol.% auftritt und damit großvolumige Voll- und Hohlbauteile nicht herstellbar sind. Bei der Verwendung von Bindemitteln, die in der chemischen Zusammensetzung vom eingesetzten Feuerfeststoff abweichen, wie z. B. bei Zement-, Phosphat- oder Aluminiumhydroxid- Bindemitteln verschlechtert sich die chemischen Beständigkeit und damit die Korrosionsbeständigkeit.

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, einen thermoschock- und korrosionsbeständigen Keramikwerkstoff zu entwickeln, aus dem großvolumige Voll- und Hohlbauteile herstellbar sind. Zur Gewährleistung einer hohen chemischen Beständigkeit soll die keramische Bindematrix in der Zusammensetzung der Werkstoffzusammensetzung weitgehend entsprechen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch einen thermoschock- und korrosionsbeständigen Keramikwerkstoff auf der Basis von Calciumzirkonat gelöst, dessen Gefüge aus vorsynthetisiertem calciumzirkonathaltigen Brechgranulat mit einem ZrO₂/CaO-Verhältnis zwischen 1,6 : 1 und 1 : 1,5 und einer Korngröße von 150 µm bis 6 mm mit einem Anteil größer 50 Masse% und einer das Brechgranulat umgebenden bei > 1300 °C gesinterten Bindematrix aus feinkörnigem Calciumzirkonat und/oder Zirkonoxid mit Korngrößen zwischen 50 nm und 150 µm besteht.

Erfindungsgemäß besteht der thermoschockbeständige Werkstoff auf Basis von Calciumzirkonat im Gefüge aus einem Feinanteil mit mindestens einer Körnung kleiner gleich 150 µm und einem Grobanteil mit mindestens einer Körnung größer 150 µm bis 6 mm.

Erfindungsgemäß ist der Grobanteil vorsynthetisiert. Der vorsynthetisierte Calciumzirkonat-Grobanteil ist mittels Sinter- oder Schmelzprozess und anschließender Zerkleinerung hergestellt.

Erfindungsgemäß kann der Feinanteil vorsynthetisiert sein oder er wird in situ während der thermischen Behandlung oberhalb 1300°C erzeugt.

Der Feinanteil besteht

- a) aus Calciumzirkonat mit einer Korngröße zwischen 50 nm und 150 µm oder aus Calciumzirkonat und unstabilisiertem Zirkondioxidpulver mit einer Korngröße zwischen 50 nm bis zu 150 µm
- b) oder nur aus unstabilisiertem Zirkondioxidpulver nach einer thermischen Wärmebehandlung oberhalb 1300 °C, bevorzugt oberhalb 1400°C.

Erfindungsgemäß wird aus dem Feinanteil ein Gemisch mit einem Dispergiermedium, bevorzugt Wasser, aufbereitet und der Grobanteil zugegeben.

Der Grobkornanteil liegt erfindungsgemäß oberhalb 50 Gew. %, bevorzugt zwischen 60 bis 95 Gew. %. Für den Grobkornanteil wird erfindungsgemäß eine Mischung aus mindestens 35 Gew. %, besonders bevorzugt zwischen 35 und 55 Gew. % CaCO_3 mit einer Korngröße zwischen 50 nm und 150 µm und maximal 65 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 65 und 45 Gew.% unstabilisiertem Zirkondioxidpulver mit einer Korngröße zwischen 50 nm bis zu 150 µm hergestellt, gesintert oder geschmolzen und anschließend gebrochen. Die Sinterung der Mischung aus Grob- und Feinkornanteil erfolgt erfindungsgemäß bei Temperaturen oberhalb 1300°C, bevorzugt oberhalb 1400°C. Der erfindungsgemäße Werkstoff kann auch so erzeugt werden, dass die Mischung aus Grob- und Feinkornanteil in Form einer Stampfmasse eingesetzt wird, wobei die Sinterung vor Ort erfolgt.

Der erfindungsgemäße Werkstoff, welcher aus CaZrO_3 -Grob- und Feinkorn besteht, weist eine sehr gute Thermoschockbeständigkeit auf und sehr gute Korrosionseigenschaften in Kontakt mit Schlacken und metallischen Schmelzen.

Der erfindungsgemäße Werkstoff, der aus CaZrO_3 -Grobkorn und im Feinkorn aus unstabilisiertem ZrO_2 besteht oder aus einer Mischung aus unstabilisiertem ZrO_2 und CaZrO_3 weist aufgrund einer Phasenumwandlung hervorragende Thermoschockeigenschaften auf. Wäh-

rend der Sinterung erfährt das unstabilisierte Zirkondioxidpulver eine Phasenumwandlung von der monoklinen zur tetragonalen Phase. Während des Abkühlens kommt es wiederum zum Modifikationswechsel von der tetragonalen Phase in die monokline Phase. Diese Zirkondioxidumwandlung führt zur Entstehung von unterkritischen Rissen in der Keramikmatrix des Werkstoffes, die die Thermoschockbeständigkeit weiter verbessern.

Ein ebenfalls erfindungsgemäßer Werkstoff besteht aus CaZrO_3 -Grobkorn und im Feinkorn aus einer Mischung aus unstabilisiertem ZrO_2 und CaCO_3 auf Basis der Mischung für die Synthese des Grobkorns. Während der thermischen Behandlung ab 800 °C kommt es zur Zersetzung des Calciumcarbonates zu Calciumoxid und CO_2 . Die Entgasung des CO_2 aus dem Werkstoff führt zur Entstehung von unterkritischen Fehlstellen in der Keramikmatrix des Werkstoffes, die ebenfalls die Thermoschockbeständigkeit verbessern.

Erfindungsgemäß wird der thermoschock- und korrosionsbeständige Keramikwerkstoff auf der Basis von Calciumzirkonat so hergestellt, dass ein vorsynthetisiertes calciumzirkonathaltiges Brechgranulat mit einem ZrO_2/CaO -Verhältnis zwischen 1,6 : 1 und 1 : 1,5 und einer Korngröße von 150 µm bis 6 mm mit einem Anteil größer 50 Masse% bezogen auf die festen Einsatzstoffe und ein Feinkornanteil unter 150 µm bezogen auf die festen Einsatzstoffe von kleiner 50 Masse% bestehend aus Calciumzirkonat mit einer Korngröße von 50 nm bis 150 µm oder aus einer Mischung aus Calciumzirkonat mit einer Korngröße von 50 nm bis 150 µm und unstabilisiertem Zirkonoxid mit einer Korngröße zwischen 50 nm und 150 µm oder aus einer Mischung aus Calciumcarbonat mit einer Korngröße von 50 nm bis 150 µm und unstabilisiertem Zirkonoxid mit einer Korngröße zwischen 50 nm und 150 µm eingesetzt werden, dass die Einsatzstoffe unter Zugabe von Wasser, Dispergiermittel und/oder Verflüssiger und/oder Bindemittel vermischt, zu Formkörpern geformt oder als Stampfmasse eingesetzt und bei Temperaturen größer als 1300 °C gebrannt bzw. gesintert werden.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Grobkorns führt über die Gießformgebung oder der bildsamen Formgebung oder der Presstechnologie. Am Beispiel Schlickergusstechnologie wird unstabilisiertes ZrO_2 mit CaCO_3 und unter Verwendung weiterer Additive bei Raumtemperatur vermischt und unter Zugabe von Wasser zu einem Schlicker verarbeitet. Dieser Schlicker wird anschließend in eine Gipsform gegossen, welche dem Schlicker das Wasser wieder entzieht. Die so erhaltenen Formkörper können anschließend getrocknet und gesintert werden. Das molare $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ -Verhältnis beträgt erfindungsgemäß zwischen 1,6:1 und 1:1,5. Besonders bevorzugt wird ein molares $\text{ZrO}_2/\text{CaCO}_3$ -Verhältnis von 1,5:1. Nach der Sinterung erfolgt das Brechen in definierte Korngrößenbereiche.

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als calciumzirkonathaltiges Brechgranulat (Grobkorn) ein gesintertes und heruntergebrochenes Brechgranulat auf der Basis von synthetisiertem CaZrO_3 aus CaCO_3 und ZrO_2 eingesetzt, wobei das gesinterte Brechgranulat bei Temperaturen oberhalb 1300°C Celsius gesintert worden ist.

Nach einer weiteren Ausgestaltung wird als calciumzirkonathaltiges Brechgranulat ein schmelzgegossenes Calciumzirkonat eingesetzt, das freies Zirkondioxid enthalten kann.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoschock- und korrosionsbeständigen Keramikwerkstoffe werden vorteilhaft Formkörper geformt, die dann bei Temperaturen größer als 1300°C gesintert werden.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Grob- und Feinkorn führt über die Gießtechnologie von Gießmassen. Dazu werden das vorsynthetisierte, gesinterte und gebrochene CaZrO_3 verschiedener Korngröße mit den Materialien des Feinkorns vermischt und unter Verwendung von Wasser sowie bei Bedarf weiterer Additive (z. B. Bindemittel) bei Raumtemperatur zu einer gieß- bzw. vibrationsfähigen Masse verarbeitet. [G. Routschka: Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe, 2. Auflage – Essen: Vulkan-Verlag, 1997, ISBN 3-8027-3146-8]. Die so hergestellte Masse wird anschließend getrocknet und gesintert. Mit diesem Verfahren können aus dem erfindungsgemäßen Auskleidungsmaterial makrorissfreie großformatige Bauteile mit einer offenen Porosität von bis zu 20 % hergestellt werden.

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das vorsynthetisierte calciumzirkonathaltige Brechgranulat mit einem Anteil von 60 bis 95 Masse% bezogen auf die festen Einsatzstoffe eingesetzt.

Zur Erfindung gehört auch die Verwendung des erfindungsgemäßen thermoschock- und korrosionsbeständigen Keramik Werkstoffes zur Herstellung von geformten oder ungeformten Erzeugnissen für die Energietechnik, die Metallurgie, die Automobilindustrie, die Glas- und Zementindustrie und die chemische Industrie.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll an den nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Ausführungsbeispiel 1:

Herstellung von CaZrO_3 -Grobkorn aus CaCO_3 und unstabilisiertem ZrO_2

Die Tabelle 1 beinhaltet eine Mischung für die Herstellung eines Schlickers. Es wurde dabei Calciumcarbonat (CaCO_3) der Fa. Roth und monoklines ZrO_2 von Saint-Gobain eingesetzt.

Tabelle 1

Material	Anteil [in Ma.%]
monoklines ZrO_2 „CS02“	65,0
CaCO_3 (99%)	35,0
Additiv, davon	0,5
Dolapix PC 75 (Zschimmer & Schwarz GmbH)	0,5
Wasser	65,0

Zur Herstellung des keramischen Schlickers wurde Zirkondioxid und Calciumcarbonat in einen Mischbehälter eingefüllt. Die mittlere Korngröße (Lasergranulometer) des ZrO_2 betrug $0,8 \mu\text{m}$, die mittlere Korngröße des CaCO_3 betrug $2,5 \mu\text{m}$. In einem weiteren Schritt wurde das Additiv mit 65 Ma.-% Wasser vermennt und dem ZrO_2 sowie CaCO_3 zugegeben. Die Mischung wurde anschließend für 6 h auf einem Walzenstuhl vermennt. Der so erhaltene Schlicker wurde in eine Gipsform gegossen, um Formkörper zu erhalten. Nach der Entformung erfolgte die Trocknung der Formkörper für 5 h bei 50°C . Die getrockneten Proben wurden in Normalatmosphäre mit einer Aufheizrate von 2 K/min in zwei Stufen gesintert. Dabei wurden die Proben erst bei 850°C für 5 h gehalten und anschließen bei 1400°C und einer Haltezeit von 5 h gesintert. Der so erhaltene Werkstoff wurde anschließend in einer Kreuzschlagmühle in verschiedene Korngrößenklassen gebrochen.

Die Phasenzusammensetzung des erhaltenen Werkstoffs mit den dazugehörigen Anteilen ist in Tabelle 2 aufgezeigt.

Tabelle 2

Phasen	Sinterung bei 1400 °C
	64 % CaZrO_3
	36 % $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$

Ausführungsbeispiel 2:**Herstellung eines thermoschock- und korrosionsbeständigen Keramikwerkstoffes aus grob- und feinkörnigem CaZrO_3**

Die nachfolgende Tabelle 3 beinhaltet eine Mischung für die Herstellung von Formkörpern aus nach Ausführungsbeispiel 1 hergestelltem CaZrO_3 Grob- und Feinkorn über die Gießtechnologie.

Tabelle 3

Material, davon Grobkorn	Anteil [in Ma.%]
CaZrO ₃ 3,15 – 2,5 mm	9,2
CaZrO ₃ 2,5 – 2,0 mm	6,9
CaZrO ₃ 2,0 – 1,25 mm	6,7
CaZrO ₃ 1,25 – 1,0 mm	1,9
CaZrO ₃ 1,0 – 0,63 mm	12,4
CaZrO ₃ 0,63 – 0,315 mm	13,2
CaZrO ₃ 0,315 – 0,16 mm	6,3
Material, davon Feinkorn	
CaZrO ₃ < 0,15 mm	43,4
Wasser	10,7

Zur Herstellung der Gießmasse wurden das grob- und feinkörnige CaZrO₃ in einem Mischer trocken vorgemischt. In einem weiteren Schritt die Trockenmischung unter Zugabe von 10,7 Gew.% Wasser zu einer gießfähigen vibrationsfähigen Masse verarbeitet. Anschließend wurden in Metallformen Probekörper hergestellt. Die getrockneten Proben wurden mit einer Aufheizrate von 2 K/min bei 1400 °C in Normalatmosphäre und einer Haltezeit von 5 h gebrannt.

Zitierte Nichtpatentliteratur

P. Duran, P. Recio, J.M. Rodriguez: Low temperature phase equilibria and ordering in the ZrO_2 -rich region of the system ZrO_2 -CaO, Journal of Materials Science 22 (1987), S. 4348-4356

G. Routschka: Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe, 2. Auflage – Essen: Vulkan-Verlag, 1997, ISBN 3-8027-3146-8

Patentansprüche

1. Thermoschock- und korrosionsbeständiger Keramikwerkstoff auf der Basis von Calciumzirkonat, gekennzeichnet dadurch, dass das Gefüge des Werkstoffes aus vorsynthetisiertem calciumzirkonathaltigen Brechgranulat mit einem ZrO_2/CaO -Verhältnis zwischen 1,6 : 1 und 1 : 1,5 und einer Korngröße von 150 μm bis 6 mm mit einem Anteil größer 50 Masse% und einer das Brechgranulat umgebenden bei $> 1300^\circ\text{C}$ gesinterten Bindematrix aus feinkörnigem Calciumzirkonat und/oder Zirkonoxid mit Korngrößen zwischen 50 nm und 150 μm besteht.
2. Thermoschock- und korrosionsbeständiger Keramikwerkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass das vorsynthetisierte calciumzirkonathaltige Brechgranulat mit einem Anteil zwischen 60 Masse% und 95 Masse% enthalten ist.
3. Thermoschock- und korrosionsbeständiger Keramikwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, dass die das Brechgranulat umgebende Bindematrix unterkritische Risse aufweist.
4. Verfahren zur Herstellung des thermoschock- und korrosionsbeständigen Keramikwerkstoffes auf der Basis von Calciumzirkonat, wobei die Einsatzstoffe unter Zugabe von Wasser, Dispergiermittel und/oder Verflüssiger und/oder Bindemittel vermischt, zu Formkörpern geformt oder als Stampfmasse eingesetzt und anschließend thermisch behandelt werden, gekennzeichnet dadurch, dass ein vorsynthetisiertes calciumzirkonathaltiges Brechgranulat mit einem ZrO_2/CaO -Verhältnis zwischen 1,6 : 1 und 1 : 1,5 und einer Korngröße von 150 μm bis 6 mm mit einem Anteil größer 50 Masse% bezogen auf die festen Einsatzstoffe und ein Feinkornanteil unter 150 μm bezogen auf die festen Einsatzstoffe von kleiner 50 Masse% bestehend aus Calciumzirkonat mit einer Korngröße von 50 nm bis 150 μm oder aus einer Mischung aus Calciumzirkonat mit einer Korngröße von 50 nm bis 150 μm und unstabilisiertem Zirkonoxid mit einer Korngröße zwischen 50 nm und 150 μm oder aus einer Mischung aus Calciumcarbonat mit einer Korngröße von 50 nm bis 150 μm und unstabilisiertem Zirkonoxid mit einer Korngröße zwischen 50 nm und 150 μm eingesetzt werden und die Formkörper bei Temperaturen größer als 1300°C gebrannt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, gekennzeichnet dadurch, dass das vorsynthetisierte calciumzirkonathaltige Brechgranulat mit einem Anteil von 60 bis 95 Masse% bezogen auf die festen Einsatzstoffe eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, gekennzeichnet dadurch, dass das eingesetzte calciumzirkonathaltige Brechgranulat ein gesintertes und heruntergebrochenes Brechgranulat auf der Basis von synthetisiertem CaZrO_3 aus CaCO_3 und ZrO_2 ist, wobei das gesinterte Brechgranulat bei Temperaturen oberhalb 1300 °C Celsius gesintert worden ist.
7. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, gekennzeichnet dadurch, dass das eingesetzte calciumzirkonathaltige Brechgranulat ein schmelzgegossenes Calciumzirkonat ist, das freies Zirkondioxid enthalten kann.
8. Verwendung eines erfindungsgemäßen thermoschock- und korrosionsbeständigen Keramikwerkstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von geformten oder ungeformten Erzeugnissen für die Energietechnik, die Metallurgie, die Automobilindustrie, die Glas- und Zementindustrie und die chemische Industrie.