



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 465 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 35/56

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 04 B / 207 829 7	(22)	15.11.78	(45)	23.04.92
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Institut der Feuerfest-Industrie, Brauhausstraße 21, O - 8250 Meißen, DE
(72)	Bauer, Fritz; Müller, Siegfried, Dipl.-Ing.; Ulbricht, Joachim, Dr.-Ing., DE
(73)	siehe (72)

(54) Verfahren zur Herstellung SiC-haltiger Erzeugnisse

(57) Die Erfindung bezieht sich auf SiC-haltige Erzeugnisse, d. h. auf feuerfeste Materialien, die eine besonders hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Ziel der Erfindung ist es, durch eine hochaktive Bindesubstanz bei geringer Erzeugnisbrenntemperatur die Oxydation von SiC zu SiO₂ so gering wie nur möglich zu halten. Es besteht die Aufgabe, kalzinierte Tonerde durch Naßmahlung so zu aktivieren und zu untermischen, daß später beim Brand eine optimale Reaktion mit dem durch Oxydation des SiC entstehenden SiO₂ zu Sillimanit und/oder Mullit abläuft. Das Wesen der Erfindung besteht darin, mit der verfahrenstechnischen Lösung zur Herstellung hochaktiver kalzinierter Tonerde als Bindemittel SiC-haltige Erzeugnisse bei relativ niedriger Brenntemperatur herzustellen, die trotzdem hohe Gebrauchswerteigenschaften ausweisen. Das Anwendungsgebiet der Erfindung liegt bei SiC-haltigen Erzeugnissen, die besonders zur indirekten Wärmeübertragung bzw. als Brennhilfsmittel eingesetzt werden.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung SiC-haltiger Erzeugnisse, dadurch gekennzeichnet, daß einem aus den Rohstoffen SiC oder Korund und SiC oder Mullit und SiC oder Schamotte und SiC bestehendem Gemisch als Bindemittel eine Suspension, dessen Feststoff einen Korndurchmesser kleiner $40\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise kleiner $20\text{ }\mu\text{m}$ aufweist und vorzugsweise $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sowie Zusätze wie vorzugsweise Sulfitablauge und/oder Zellulose bis zu 5% enthält und Kaolin und/oder Ton bis zu 10% beim Mischprozeß zugesetzt und untermischt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von hochwertigen SiC-haltigen Erzeugnissen, welche aluminosilikatisch gebunden sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist die Herstellung von SiC-haltigen Erzeugnissen, wo Ton und/oder Kaolin als Bindemittel in unterschiedlichen Anteilen Verwendung finden (Feuerfestkunde von Harders und Kienow, Springer-Verlag 1980, S. 886).

Bekannt ist auch der Zusatz von Mullit oder Cyanit in der Körnung $< 0,15\text{ mm}$, um das SiC mit einer Schutzschicht hoher Feuerfestigkeit durch Reaktion des beim Erzeugnisbrand teilweise entstehenden SiO_2 mit dem Zusatz einzubinden (US-Patent 2314758 [1943] Elektro Refractories and Alloys Corp.).

Bekannt ist ferner der Zusatz von feinverteilter Tonerde zu SiC, um beim Erzeugnisbrand eine Mullitbindung zu bekommen (US-Patent 1546833 [1925] Carborundum Co.).

Auch ist bekannt, SiC-haltige Erzeugnisse mit einer naßmechanisch aktivierten und sprühgetrockneten Tonerde einzubinden (GPC 04 b/179063 [S]).

Weiterhin ist bekannt, durch Zusatz von MgO eine Forsterit-Bindung beim Erzeugnisbrand zu erreichen (US-Patent 1653918 [1927] und 1818904 [1931] Norton Co.).

Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist, daß entweder die zur Bindung des SiC trockenmechanisch aufbereiteten Zusätze, bedingt durch die zur Verfügung stehende Zerkleinerungstechnik, relativ grobkörnig (Anteil größer $20\text{ }\mu\text{m}$) sind oder bei Anwendung der naßmechanischen Aufbereitung unter Einbeziehung der Sprühtrocknung infolge Sekundärkornbildung nicht die gewünschte Umhüllung der SiC-Körnung mit sich bringen, wenn zu hohe Sekundärkornfestigkeit ein Zerstören des Sprühkorns beim Mischprozeß verhindert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten stofflichen und/oder verfahrenstechnischen Lösungen zu vermeiden. Ferner besteht das Ziel darin, durch eine hochaktive Bindesubstanz die Erzeugnisbrenntemperatur so niedrig wie möglich zu halten, damit nur ein geringer SiC-Anteil durch Oxydation in SiO_2 überführt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Wesen der Erfindung besteht darin, eine verfahrenstechnische Lösung gefunden zu haben, die es gestattet, mullitgebundene SiC-haltige Erzeugnisse bei relativ niedrigen Brenntemperaturen herzustellen.

Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß als Bindemittel eine Suspension, dessen Feststoff aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und/oder deren Hydrate besteht, welcher vorzugsweise eine Korngröße kleiner $20\text{ }\mu\text{m}$ aufweist und trockenmechanisch kleiner $0,5\text{ mm}$ aufbereiteter Bindekaolin bei der Fertigung von SiC-, Korund/SiC-, Mullit/SiC- und Schamotte/SiC-Erzeugnissen Verwendung findet.

Der Vorteil der verfahrenstechnischen Lösung besteht darin, daß durch die hohe Aktivität des Feststoffes der Suspension und seine ausgezeichnete Verteilungsmöglichkeit bei der SiC-, Korund/SiC-, Mullit/SiC- und Schamotte/SiC-Preßgemengeherstellung eine optimale Reaktion mit dem durch Oxydation des SiC entstehenden SiO_2 zu Sillimanit und/oder Mullit beim Erzeugnisbrand abläuft.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß durch die Anwendung der naßmechanischen Aktivierung reaktionskinetische Vorzüge auftreten, die bei Einsatz von Suspension als Bindemittel erhalten bleiben.

Daraus resultiert, daß bei bereits niedrigen Brenntemperaturen eine Sillimanit- und/oder Mullitbindung eintritt, was wiederum zur Folge hat, daß ein geringerer SiC-Anteil beim Erzeugnisbrand oxydiert wird.

Die Erfindung wird nachstehend in den Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

In einer Trommelmühle wird kalzinierte Tonerde unter Zusatz von Wasser, 0,5% Sulfitablauge und 0,1% CMC solange gemahlen, bis der Rückstand bei einem $40\text{-}\mu\text{m}$ -Sieb 0% beträgt. Bei einem Litergewicht von rd. 1950g beträgt der Feststoffgehalt der Suspension 68,5%. In einem Mischaggregat werden zunächst

85,2 Ma.-% SiC verschiedener Körnung und
11,0 Ma.-% Suspension

vorgemischt und dann mit

3,8 Ma.-% Kaolin, kleiner 0,5 mm

versetzt und zu einem Preßgemenge fertig aufbereitet. Nach dieser Zusammensetzung geformte und bei PK 148 in einem Tunnelofen gebrannte Normalsteine weisen folgende Parameter auf:

Rohdichte	2,59 g/cm ³
Wasseraufnahme	6,7 %
offene Porosität	17,4 %
Druckfestigkeit bei Raumtemperatur	796 kp/cm ²
Druckfeuerbeständigkeit T _{0,6}	1 700 °C.

Ausführungsbeispiel 2

In einer Naßstrommühlle werden kalzinierte Tonerde, 1 % Sulfitablauge und Wasser zu einer Suspension mit 70,3 % Feststoff, die rückstandlos das 40-µm-Sieb passiert, aufbereitet. Eine solche Suspension hat ein Lföergewicht von rd. 2044 g.

In einem Mischaggregat werden zunächst

28,4 Ma.-% SiC verschiedener Körnung,
59,9 Ma.-% Weißkorund verschiedener Körnung und
10,9 Ma.-% Suspension

vorgemischt und dann mit

3,8 Ma.-% Kaolin, kleiner 0,5 mm

versetzt und zu einem Preßgemenge fertig aufbereitet. Nach dieser Zusammensetzung geformte und bei PK 148 in einem Tunnelofen gebrannte Normalsteine weisen folgende Parameter auf:

Rohdichte	2,99 g/cm ³
Wasseraufnahme	5,1 %
offene Porosität	15,2 %
Druckfestigkeit bei Raumtemperatur	715 kp/cm ²
Druckfeuerbeständigkeit T _{0,6}	1 700 °C.

Ausführungsbeispiel 3

Suspension nach Ausführungsbeispiel 2 wird gemeinsam mit den Komponenten SiC und Sintermullit in einem Mischaggregat nach der Zusammensetzung

28,2 Ma.-% SiC verschiedener Körnung,
56,3 Ma.-% Sintermullit verschiedener Körnung und
11,7 Ma.-% Suspension

vorgemischt und dann mit

3,8 % Kaolin, kleiner 0,5 mm

versetzt und zu einem Preßgemenge fertig aufbereitet. Nach dieser Zusammensetzung geformte und bei PK 148 in einem Tunnelofen gebrannte Normalsteine weisen folgende Parameter auf:

Rohdichte	2,54 g/cm ³
Wasseraufnahme	6,3 %
offene Porosität	16,0 %
Druckfestigkeit bei Raumtemperatur	761 kp/cm ²
Druckfeuerbeständigkeit T _{0,6}	1 700 °C.

Die nach den Ausführungsbeispielen hergestellten

SiC-Erzeugnisse,
Korund-SiC-Erzeugnisse und
Mullit-SiC-Erzeugnisse

zeigen bei der TWB-Prüfung (Zylindermethode) nach 30 Wasserabschreckungen noch keine Rißbildungen.