



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 294 928 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 / 341 178 3 (22) 31.05.90 (44) 17.10.91

(71) siehe (73)

(72) Chudak, Hans-Rainer, Dipl.-Chem.; Hinze, Detlef, Dipl.-Ing.; Zschiedrich, Wolfgang, Dr. rer. nat.; Ott, Bernd, Dipl.-Ing.; Lorenz, Frank, Dipl.-Ing.; Roth, Heinz, Dr. rer. nat.; Kirsch, Günter, DE

(73) VEB Feuerfestwerke Wetro, Siedlung Nr. 19, O - 8601 Wetro, DE

(54) Korund- und Korund-Schamotte-Steine mit hoher thermischer und mechanischer Beständigkeit

(55) Korund-Steine; Korund-Schamotte-Steine; pyrotechnische Anlagen; Formsteinausmauerung; Tonerde;  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt; pyrogene Kieselsäure; Kieselsol; Heißbiegefestigkeit; Temperaturwechselbeständigkeit

(57) Die Erfindung betrifft Korund- und Korund-Schamotte-Steine mit hoher thermischer und mechanischer Beständigkeit für die Zustellung von pyrotechnischen Anlagen mit Formsteinausmauerung. Erfindungsgemäß werden einer Masse zur Herstellung von Korund- und Korund-Schamotte-Steinen, bestehend aus verschiedenen Schmelzkorundkörnungen sowie gegebenenfalls Ton- und/oder Kaolin- und/oder Mullitschamotte und/oder aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen industriellen Anfallprodukten aufbereiteten Körnungen und plastischem Bindemittel in Form von geschlämmten 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 Kieselsol mit einem  $\text{SiO}_2$ -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  $\text{SiO}_2$  der pyrogenen Kieselsäure bzw. des Kieselsols und der feingemahlene Tonerde Mullit. Die Tonerde mit dem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil zwischen 85 und 95% ist einerseits noch so reaktiv, daß eine gute Mullitbildung erfolgen kann, andererseits aber so stabil, daß die Gefügewerte und Festigkeiten der Korund- und Korund-Schamotte-Steine nicht durch Schwindung der Tonerde herabgesetzt werden. Das feinkörnige Siliciumcarbid bzw. das Silicium wird bei Sintertemperatur teilweise oxidiert, wobei das  $\text{SiO}_2$  in statu nascendi die Mullitbildung zusätzlich verstärkt. Die sich ausbildende Mullitbindematrix verleiht dem Stein ein dichtes Gefüge, hohe Kalt- und Heißbiegefestigkeiten sowie eine gute Druckfeuerbeständigkeit und eine hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit.

**Erfindungsanspruch:**

Korund- und Korund-Schamotte-Steine mit hoher thermischer und mechanischer Beständigkeit auf der Basis einer Masse von 20 bis 95 Ma.-% grob-, mittel- und feinkörnigem Schmelz- und/oder Sinterkorund, 0 bis 50 Ma.-% Ton-, Kaolin und/oder Mullitschamottekörnungen und/oder 0 bis 50 Ma.-% aus  $Al_2O_3$ -reichen industriellen Anfallprodukten aufbereiteten Körnungen und 2 bis 20 Ma.-% plastischem Bindemittel in Form von geschlammtem 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 10 Ma.-%	pyrogene Kieselsäure in Form des Anfallproduktes der Entstaubungsanlage der Ferrosiliciumproduktion
und/ oder	1,5 bis 6 Ma.-% 2,0 bis 25 Ma.-%	Kieselöl mit einem $SiO_2$ -Anteil von 30 % feingemahlene Tonerde mit einem $\alpha-Al_2O_3$ -Anteil zwischen 85 und 95 %
und und/ oder	0 bis 4 Ma.-% 0 bis 4 Ma.-%	feinkörniges Siliciumcarbid feinkörniges Silicium

enthalten sind.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Diese Erfindung betrifft Korund- und Korund-Schamotte-Steine mit hoher thermischer und mechanischer Beständigkeit für die Zustellung von pyrotechnischen Anlagen mit einer Formsteinausmauerung.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Bekannt sind Korund- und Korund-Schamotte-Steine auf Basis von Schmelzkorund und Ton- und/oder Kaolin- und/oder Mullitschamotte und/oder aus  $Al_2O_3$ -reichen industriellen Anfallprodukten aufbereiteten Körnungen, wobei als Bindemittel für die Preßmasse feuerfester Bindeton und/oder -kaolin eingesetzt wird. Dabei werden die entsprechenden Schmelzkorund-, Schamotte- und Sekundärrohstoffkörnungen mit feuerfestem Bindeton und/oder -kaolin unter Zugabe von Wasser und Sulfitablaugung und/oder Tonschlücker gemischt und nach dem Trockenpreßverfahren auf hydraulischen oder Spindelpressen abgeformt, getrocknet und bei einem Kegelfallpunkt zwischen PK 148 und PK 156 gesintert. Diese Erzeugnisse besitzen nur relativ geringe Kaltdruckfestigkeiten und ungenügende thermische Eigenschaften.

Weiterhin bekannt sind Korund- und Korund-Schamotte-Steine, die als Bindemittel für die Preßmassen einen Bindeton mit einem hohen Anteil an feinkörnigem Quarz enthalten. Dieser Quarz bildet beim Erzeugnisbrand zwischen PK 148 und PK 152 mit dem feinen Schmelzkorund Mullit in der Bindung, wodurch die Erzeugnisse Kaltdruckfestigkeiten und thermische Werte aufweisen, die vielen Ansprüchen genügen.

Außerdem sind Korund- und Korund-Schamotte-Erzeugnisse bekannt, die Quarzmehl in den Preßmassen enthalten. Beim Erzeugnisbrand reagiert das Quarzmehl mit dem feinen Schmelzkorund zu Mullit, wodurch ebenfalls befriedigende Kalt- und Heißeigenschaften erhalten werden.

Der Erzeugnisbrand muß jedoch vorzugsweise bei Temperaturen um PK 171 erfolgen.

Außerdem bekannt ist die Einführung eines naßaufgemahlten  $SiO_2$ -Trägers in die Preßmasse in Form eines Schlückers als Reaktionspartner für den feinen Schmelzkorund, wodurch befriedigende Eigenschaften erhalten werden. Nachteilig ist jedoch der verfahrenstechnisch aufwendige Schritt der Naßmahlung.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, Korund- und Korund-Schamotte-Steine mit hoher thermischer und mechanischer Beständigkeit herzustellen. Die hohe thermische und mechanische Beständigkeit wird durch sehr gute Kalt- und Heißbiegefestigkeiten und eine hohe Druckfeuerbeständigkeit gewährleistet.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Aufgabe der Erfindung ist es, die Zusammensetzung von Korund- und Korund-Schamotte-Steinen zu verändern, um die Zielstellung zu erreichen.

Erfindungsgemäß werden einer Masse zur Herstellung von Korund- und Korund-Schamotte-Steinen, bestehend aus grob-, mittel- und feinkörnigem Schmelzkorund, plastischem Bindemittel in Form von geschlammtem Kaolin und/oder feuerfestem Bindeton sowie gegebenenfalls Ton-, Kaolin- oder Mullitschamottekörnungen und/oder aus  $Al_2O_3$ -reichen industriellen

Anfallprodukten aufbereiteten Körnungen, 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 Kieselsol mit einem  $\text{SiO}_2$ -Anteil um 30% sowie gegebenenfalls feinkörniges Siliciumcarbid und/oder Silicium zugegeben.

Die Masse wird mit Sulfitablauge und Wasser und/oder Tonschlicker 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 PK 156 gesintert.

Das amorphe  $\text{SiO}_2$  der pyrogenen Kieselsäure bzw. des Kieselsols 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 Korund-Steine nicht durch Schwindung der Tonerde herabgesetzt werden. Ein Teil des gegebenenfalls zugegebenen feinkörnigen Siliciumcarbids und/oder Siliciums wird beim Sintern oxidiert. Durch das  $\text{SiO}_2$  in statu nascendi wird die Mullitusbildung zusätzlich verstärkt.

Die sich ausbildende Mullitbindematrix verleiht dem Stein ein dichtes Gefüge, hohe Kaldruck- und Heißbiegefestigkeiten sowie eine gute Druckfeuerbeständigkeit und eine hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit.

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

#### Ausführungsbeispiel 1

In ein Mischaggregat, vorzugsweise einem Gegenstromschnellmischer werden

35,0 Ma.-%	Normalkorund, Kornfraktion 1 bis 2,5 mm
7,5 Ma.-%	Normalkorund, Kornfraktion 0,2 bis 1 mm
12,5 Ma.-%	Normalkorund, Kornfraktion < 0,2 mm
15,0 Ma.-%	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiches industrielles Anfallprodukt, Kornfraktion 0 bis 2,5 mm
10,0 Ma.-%	Tonschamotte, Kornfraktion 0 bis 2,5 mm

gegeben, trocken vorgemischt und anschließend mit Tonschlicker versetzt. Danach werden 10% feuerfester Bindeton und 10% Bindeton mit einem hohen Anteil an aktivem Quarz untermischt. Die fertige Masse wird auf einer hydraulischen Presse mit einem spezifischen Preßdruck von 55 MPa zu Formsteinen verarbeitet. Die Formsteine werden getrocknet und anschließend bei einem Kegelfallpunkt von PK 150 gebrannt.

Diese herkömmliche Korund-Schamotte-Qualität weist folgende Gütewerte auf:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt	70,3%
Kaldruckfestigkeit	55 MPa
Offene Porosität	17,8%
Rohdichte	2,73 g/cm <sup>3</sup>
Druckfeuerbeständigkeit, $T_A$	1 520°C
Temperaturwechselbeständigkeit	15 Abschreckungen

#### Ausführungsbeispiel 2

Wie in Ausführungsbeispiel 1 werden in einem Gegenstromschnellmischer

35,0 Ma.-%	Normalkorund, Kornfraktion 1 bis 2,5 mm
20,0 Ma.-%	Normalkorund, Kornfraktion 0,2 bis 1 mm
7,5 Ma.-%	Normalkorund, Kornfraktion < 0,2 mm
20,0 Ma.-%	Sintermullitschamotte, Kornfraktion 0 bis 2,5 mm
15,0 Ma.-%	feuerfester Bindeton
0,5 Ma.-%	pyrogene Kieselsäure in Form des Anfallproduktes der Entstaubungsanlage der Ferrosiliciumproduktion mit folgenden durchschnittlichen Eigenschaften:
	$\text{SiO}_2$ -Gehalt 97,33%
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt 0,30%
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - u. $\text{TiO}_2$ -Gehalt 0,31%
	$\text{Na}_2\text{O}$ - u. $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt 0,21%
	$\text{MgO}$ - u. $\text{CaO}$ -Gehalt 1,32%
	$\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt 0,06%
	spezifische Oberfläche (BET) 20 m <sup>2</sup> /g

und 1,0 Ma.-% feingemahlene Tonerde mit einem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zwischen 85 und 95%

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

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt	82,2%
Kaldruckfestigkeit	69,3 MPa
Offene Porosität	16,3%
Rohdichte	2,83 g/cm <sup>3</sup>
Druckfeuerbeständigkeit, $T_A$	> 1700°C

**Ausführungsbeispiel 3**

In einem Gegenstromschnellmischer werden wie im Ausführungsbeispiel 1

- 45 Ma.-% Normalkorund, Kornfraktion 1 bis 2,5 mm
- 25 Ma.-% Normalkorund, Kornfraktion 0,2 bis 1 mm
- 10 Ma.-% Normalkorund, Kornfraktion < 0,2 mm
- 5 Ma.-% feuerfester Bindeton
- 5 Ma.-% pyrogene Kieselsäure in Form des Anfallproduktes der Entstaubungsanlage der Ferrosiliciumproduktion mit den im Ausführungsbeispiel 2 beschriebenen Eigenschaften
- und 10 Ma.-% feingemahlene Tonerde mit einem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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 werden folgende Gütewerte erreicht:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt	90,1%
Kaltdruckfestigkeit	83,6 MPa
Offene Porosität	15,3%
Rohdichte	3,04 g/m <sup>3</sup>
Druckfeuerbeständigkeit, $T_A$	> 1700°C
Temperaturwechselbeständigkeit	> 30 Abschreckungen

**Ausführungsbeispiel 4**

Wie in Ausführungsbeispiel 1 werden

- 45 Ma.-% Edelkorund, Kornfraktion 1 bis 2,5 mm
- 23 Ma.-% Edelkorund, Kornfraktion 0,2 bis 1 mm
- 2 Ma.-% feuerfester Bindeton
- 10 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  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zwischen 85 und 95 %

mit Tonschlacker gemischt, auf einer hydraulischen Presse mit einem spezifischen Preßdruck von 65 MPa verpreßt und bei einem Kegelfallpunkt von PK 151 gesintert, wobei die resultierende Steinqualität folgende Gütewerte aufweist:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt	87,8%
Kaltdruckfestigkeit	76,5 MPa
Offene Porosität	15,0%
Rohdichte	3,05 g/cm <sup>3</sup>
Druckfeuerbeständigkeit, $T_A$	N 1700°C

**Ausführungsbeispiel 5**

Wie im Ausführungsbeispiel 1 werden

- 45 Ma.-% Edelkorund, Kornfraktion 1 bis 2,5 mm
- 25 Ma.-% Edelkorund, Kornfraktion 0,2 bis 1 mm
- 20 Ma.-% Edelkorund, Kornfraktion < 0,2 mm
- 5 Ma.-% feuerfester Bindeton
- 5 Ma.-% feingemahlene Tonerde mit einem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil zwischen 85 und 95 %

trocken vorgemischt. Anschließend werden 5 Ma.-% Kieselsol mit einem  $\text{SiO}_2$ -Anteil von 30 % untermischt und die fertige Masse auf einer hydraulischen Presse mit einem spezifischen Preßdruck von 70 MPa verpreßt. Die Formlinge wurden nach dem Trocknen in einem Tunnelofen bei einem Kegelfallpunkt von PK 151 gesintert.

Folgende Werte wurden erhalten:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt	94,8%
Kaltdruckfestigkeit	87,6 MPa
Offene Porosität	14,9%
Rohdichte	3,05 g/cm <sup>3</sup>
Druckfeuerbeständigkeit, $T_A$	> 1700°C

**Ausführungsbeispiel 6**

Wie in Ausführungsbeispiel 1 werden

- 45,0 Ma.-% Normalkorund, Kornfraktion 1 bis 3 mm
- 25,0 Ma.-% Normalkorund, Kornfraktion 0,2 bis 1 mm
- 8,5 Ma.-% Normalkorund, Kornfraktion < 0,2 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
- und 10,0 Ma.-% feingemahlene Tonerde mit einem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt zwischen 85 und 95%
- 2,5 Ma.-% Siliciumcarbid, aufgemahlen zu einer Kornfraktion mit einem Siebrückstand auf dem 0,063-mm-Sieb von 31%

mit Tonschlücker gemischt, auf einer hydraulischen Presse mit einem spezifischen Preßdruck von 60 MPa abgeformt und anschließend bei einem Kegelfallpunkt von PK 151 gesintert.

Die Steinqualität hat folgende Gütewerte:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	91,9%
Kaltdruckfestigkeit	95,3 MPa
Offene Porosität	15,9%
Rohdichte	3,02 g/cm <sup>3</sup>
Druckfeuerbeständigkeit, T <sub>A</sub>	> 1700°C

**Ausführungsbeispiel 7**

Wie in Ausführungsbeispiel 1 werden

- 45,0 Ma.-% Edelkorund, Kornfraktion 1 bis 3 mm
- 25,0 Ma.-% Edelkorund, Kornfraktion 0,2 bis 1 mm
- 8,5 Ma.-% Edelkorund, Kornfraktion < 0,2 mm
- 5,0 Ma.-% feuerfester Bindeton
- 4,0 Ma.-% pyrogene Kieselsäure in Form des Anfallproduktes der Entstaubungsanlage der Ferrosiliciumproduktion mit den im Ausführungsbeispiel 2 aufgeführten Eigenschaften
- und 10,0 Ma.-% feingemahlene Tonerde mit einem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt zwischen 85 und 95%
- 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 Tonschlücker gemischt und auf einer hydraulischen Presse mit einem spezifischen Preßdruck von 70 MPa abgeformt, wobei nach der Sinterung bei einem Kegelfallpunkt von PK 151 folgende Gütewerte erhalten werden:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	92,5%
Kaltdruckfestigkeit	98,4 MPa
Offene Porosität	15,4%
Rohdichte	3,05 g/cm <sup>3</sup>
Druckfeuerbeständigkeit, T <sub>A</sub>	> 1700°C