

(12)

# PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 438/95

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **C04B 35/66**  
C04B 35/76, 35/80

(22) Anmeldetag: 13. 3.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1997

(45) Ausgabetag: 25. 3.1998

(30) Priorität:

17. 3.1994 DE 4409078 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE 4233015C1 DE 4221101A1 DE 3521112A1 DE 1571374B  
DD 228240A EP 404610A2 SU 1738796A1 SU 355129A

(73) Patentinhaber:

VEITSCH-RADEX AKTIENGESELLSCHAFT FÜR FEUERFESTE  
ERZEUGNISSE  
A-1040 WIEN (AT).

(54) FEUERFESTER STEIN

(57) Die Erfindung betrifft einen feuerfesten Stein auf der Basis mindestens eines feuerfesten Metalloxids in einer Kornfraktion < 8 mm und einem Anteil einer feuerfesten Feinstfraktion < 0,01 mm zwischen 4 und 30 Gew.-%, hergestellt durch Brennen unterhalb einer Temperatur, bei der die Teilchen der feuerfesten Feinstfraktion mit benachbarten Teilchen unter Sammelkristallisation versintern.

Die Erfindung betrifft einen feuerfesten, keramischen Stein.

Derartige Steine bestehen üblicherweise aus einem feuerfesten Werkstoff, insbesondere auf Basis geeigneter Metalloxide, wie  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  in verschiedenen Kornfraktionen, üblicherweise  $< 8$  mm.

Kneschke und Krawulsky haben im Rahmen des XXXIII. Internationalen Feuerfest-Kolloquiums in Aachen vom 8. bis 9. Oktober 1990 über den Zusammenhang zwischen Kornaufbau und Eigenschaften von basischen feuerfesten Versätzen referiert.

Sie teilen die (basischen) Feuerfestkörnungen in drei Kornklassen auf, das Grobkorn ( $> 1$  mm), das Mittelkorn ( $< 1$  mm) und das Feinkorn ( $< 0,09$  mm), wobei darauf verwiesen wird, daß das Feinkorn als hochreaktive Komponente beim Sintern die festigkeitsbildende Hauptkomponente darstellt, während durch die Mittel- und Grobkornanteile die mechanischen und thermischen Eigenschaften gesteuert werden sollen.

Über die Einstellung des Kornspektrums lassen sich die mechanischen Eigenschaften jedoch nur in einem relativ geringen Ausmaß beeinflussen. Darüber hinaus verringern Fremdoxidgehalte, zum Beispiel eines verwendeten  $MgO$ -Sinters die Wirksamkeit von Körnungsmaßnahmen, da sie den Grad der Versinterung steigern.

In der DE 42 33 015 C1 wird vorgeschlagen, ein keramisches feuerfestes Oxid im Feinstkornbereich mit einem Kornaufbau auszuwählen, welches einer ganz speziellen Sieblinie folgt und dieses als Bindemittel für keramische Massen zu verwenden. Nach Zugabe zu einer keramischen Masse und gegebenenfalls nach Herstellung von Formteilen wird dabei eine gute Grünstandsfestigkeit und Heißfestigkeit der Produkte gewährleistet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen feuerfesten Stein zur Verfügung zu stellen, der nach dem Brennen günstige mechanische Eigenschaften und insbesondere ein möglichst zähes (duktilen), also ein möglichst wenig sprödes Verhalten aufweisen soll.

Die Duktilität (mit der Maßeinheit: Meter) wird als  $R''''$  angegeben und unterliegt folgender Gesetzmäßigkeit:

$$R'''' = \frac{G_f}{\sigma_f^2} \cdot E \quad [m]$$

Es gilt auch die Proportionalität

$$R'''' \sim \frac{G_f}{G_o}$$

wobei  $G_f$  die Brucharbeit ( $J/m^2$ ),  $G_o$  die Brucharbeit zur Rißinitiiierung ( $J/m^2$ ),  $\sigma_f$  die Bruchspannung ( $N/m^2$ ) und  $E$  den Elastizitätsmodul ( $N/m^2$ ) kennzeichnen.

Die Erfindung geht von der Überlegung aus, daß eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch eine Beeinflussung des Sinterverhaltens und hier insbesondere der Versinterung der Teilchen im Feinstkornbereich (Mehlbereich) erreicht werden kann. Für ein möglichst duktilen Verhalten des gebrannten Produktes ist es von Vorteil, wenn ein Riß, der sich gebildet hat, eine größere Anzahl feiner Bindungsbrücken durchtrennen muß und nicht eine vergleichsweise geringe Anzahl stark versinterter grober Bindungsbrücken. Dadurch sinkt unabhängig von  $G_f$  die Brucharbeit zur Rißinitiiierung  $G_o$  und sowohl  $G_f/G_o$  als auch  $R''''$  steigen.

In ihrer allgemeinsten Ausführungsform schlägt die Erfindung danach einen feuerfesten Stein auf der Basis mindestens eines feuerfesten Metalloxides in einer Kornfraktion  $< 8$  mm und einem Anteil einer feuerfesten Feinstfraktion  $< 0,01$  mm zwischen 4 und 30 Gew.-% vor, der durch Brennen unterhalb einer Temperatur, bei der die Teilchen der feuerfesten Feinstfraktion mit benachbarten Teilchen unter Sammelkristallisation versintern, hergestellt worden ist.

Dabei kann der "Brand" auch im Einsatz des Steins erfolgen, zumal die Grünstandsfestigkeit durch das Feinstkorn bereits auf einen ausreichenden Wert angehoben werden kann. Entscheidend ist, daß die Steinfestigkeit und die dafür notwendige Steinbindung nur durch die Feinstfraktion beziehungsweise deren Versinterung erfolgt, so daß ohne Zusatz der Feinstfraktion keine ausreichende Festigkeit gegeben wäre.

Auf diese Weise werden über den Feinstkornanteil nicht nur eine hohe Anzahl von kleineren Bindungsbrücken gebildet; vielmehr wird durch die Beschränkung der Brenntemperatur eine Sammelkristallisation bei der Versinterung der Feinstteilchen deutlich verringert beziehungsweise unterbunden.

Mit anderen Worten: Der erfindungsgemäße feuerfeste Stein zeichnet sich auch nach einem Brand dadurch aus, daß die Größe der ultrafeinen Teilchen im wesentlichen unverändert gegenüber dem ungebrannten Zustand ist.

Entscheidend ist die Kombination einer feuerfesten Feinstfraktion mit einer gegenüber dem Stand der Technik niedrigeren Brenntemperatur.

Die feuerfeste Feinstfraktion kann als dispergierte Suspension oder Pulverdispersion eingebracht werden und aus üblichen feuerfesten Metalloxiden, wie  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  oder  $ZrO_2$  bestehen.

Das erfindungsgemäße Produkt ist in besonderem Maße bei Verwendung eisenreicher Sintermagnesia erforderlich, da dieses bei einem gleichzeitig hohen Verhältnis von  $CaO/SiO_2$  (über 1,87) normalerweise stark zur Versinterung neigt und dadurch ungünstige mechanische Eigenschaften in obengenanntem Sinne aufweist.

Durch die Auswahl einer speziellen feuerfesten Feinstfraktion und das Brennen des Formteils bei relativ niedrigen Brenntemperaturen wird auch bei diesen Produkten eine ausreichende Festigkeit vor allem über die Feinstfraktion erreicht.

Ein typischer erfindungsgemäßer Versatz besteht zum Beispiel aus:

- 70 bis 96 (85 bis 95) Gew.-% eines üblichen feuerfesten Matrixmaterials in einer Kornfraktion < 8 mm,
- 4 bis 30 ( 5 bis 15) Gew.-% eines oder mehrerer feuerfester Werkstoffe in einer Feinstfraktion < 0,01 mm,

wobei die in Klammern angegebenen Bereichsgrenzen sich als ausreichend zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe herausgestellt haben, sofern diese Masse anschließend zu Formteilen verarbeitet und bei Temperaturen gebrannt wird, bei der die Teilchen der feuerfesten Feinstfraktion mit benachbarten Teilchen noch nicht unter Sammelkristallisation versintern.

Ausgehend von einem Versatz (D) aus:

- 92 Gew.-% Sintermagnetit der Körnung 0,5 bis 4 mm und
- 8 Gew.-% einer ultrafeinen Magnesiadispersion mit einem Maximalkorn von 0,001 mm

ergibt sich nach üblicher Aufbereitung und Preß-Formgebung bei einem Preßdruck von 150 N/mm<sup>2</sup> sowie einer Brenntemperatur von 900 ° C ein Stein, der folgende physikalische Prüfdaten aufweist:

Raumgewicht:	3,10 g/cm <sup>3</sup>
Scheinbare Porosität:	13,20 Vol.-%
Kaltdruckfestigkeit:	65,0 N/mm <sup>2</sup> .

Die Erfindung ermöglicht darüber hinaus, die mechanischen Eigenschaften des Steins durch einen Gehalt an Armierungsfasern, wie Stahlfasern, weiter zu optimieren. Die Zugabe von beispielsweise Stahlfasern zu feuerfesten Massen und Formteilen ist zwar bekannt, auf gebrannte Produkte jedoch zumeist nicht übertragbar, da die Stahlfasern den zum Beispiel bei basischen Produkten erforderlichen Brenntemperaturen nicht standhalten. Die beim erfindungsgemäßen Produkt abgesenkte Brenntemperatur ermöglicht jedoch den Einsatz dieser Fasern. Durch die Verwendung zum Beispiel hochlegierter Stahlfasern wird die Zähigkeit des Steins zusätzlich erhöht. Dies gilt bereits bei einer Zugabemenge der Stahlfasern zwischen 1 und 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse. So werden bereits bei Zugabe von 2 Gew.-% Stahlfasern zu dem vorstehend genannten Versatz (D) folgende physikalische Prüfdaten am gebrannten Stein erreicht (Probe E):

Raumgewicht:	3,12 g/cm <sup>3</sup>
Scheinbare Porosität:	13,15 Vol.-%
Kaltdruckfestigkeit:	85,0 N/mm <sup>2</sup> .

Dabei wurden chromlegierte Stahlfasern mit 25 mm Länge und circa 25 Gew.-% Cr-Gehalt verwendet.

Derartige Produkte lassen sich vorteilhaft in Industrieöfen, bei denen aufgrund der Betriebstemperatur und der Zustelltechnik (Temperaturgefälle) im beanspruchten Steinbereich Temperaturen herrschen, die unterhalb der Beständigkeitsgrenze der Stahlfasern liegen, einsetzen. Beispiele sind Öfen der Zementindu-

strie, Nichteisenmetallindustrie oder auch Feuerungsanlagen. Sinngemäß gilt dies auch für das Produkt D. Die Wirksamkeit ist uneingeschränkt gegeben, wenn der Vorteil des Niedrigbrandes nicht durch zu hohe Temperaturen im Betrieb überlagert wird. Ein typischer Anwendungsbereich für die erfindungsgemäßen Steine ist gegeben, wenn im mittleren Steindrittel des Verschleißfutters (hier kommt es häufig zu thermomechanischen Beanspruchungen) eine Temperatur von circa 1.200 ° C nicht oder nur kurzzeitig überschritten wird.

Nachstehend werden weitere physikalische Kennwerte eines erfindungsgemäßen Steins im Verhältnis zu Produkten (A bis C) nach dem Stand der Technik dargestellt (alle Angaben in Gew.-%):

10

Zusammensetzung	A	B	C
Sintermagnesia (0,5 bis 4 mm)	72	68	70
Sinterspinell (0,5 bis 1,5 mm)		12	
Sintertonerde (0,5 bis 1,5 mm)	8		
Magnesia-Mehl (< 0,1 mm)	20	20	30

15

Aus diesen Versätzen (A bis C) wurden auf die zuvor beschriebene Art und Weise Steine geformt und bei circa 1.550 ° C gebrannt.

20

Bei allen Produkten A bis E wurde die gleiche eisenreiche Sintermagnesia verwendet.

Die nachstehende Tabelle zeigt die unter Verwendung eines erfindungsgemäßen feuerfesten Steins erzielbaren Verbesserungen der Duktilität an den gebrannten Erzeugnissen, wobei die gemessenen  $R''''$ -Werte auf den maximalen  $R''''$ -Wert aller fünf Proben bezogen und bei Raumtemperatur bestimmt wurden. Die Tabelle zeigt analog die entsprechenden Werte der Brucharbeit  $G_f$ , auch hier wiederum bezogen auf den Maximalwert  $G_{fmax}$  aller fünf Proben:

25

	A	B	C	D	E
$\frac{G_f}{G_{fmax}}$	53	55	48	50	100
$\frac{R''''}{R''''_{max}}$	71	78	28	52	100

30

35

Die Werte lassen erkennen, daß das Produkt E die bei weitestem größte Brucharbeit  $G_f$  aufweist, während sich die  $G_f$ -Werte der übrigen Produkte untereinander nur wenig unterscheiden. Für den erfindungsgemäßen Stein E ist auch der  $R''''$ -Wert am größten. Der Stein D hat zwar einen geringeren  $R''''$ -Wert als die Produkte A und B, jedoch einen deutlich besseren Wert als das Produkt C, bei dem es sich um das einzige reinmagnetische Standardprodukt handelt. Daraus folgt, daß auch ohne Zusätze wie Sintertonerde oder Spinelle deutliche mechanische Verbesserungen gegenüber reinmagnetischen Produkten erreicht werden können, soweit die erfindungsgemäßen Merkmale berücksichtigt werden. Das ist vor allem gegenüber den Produkten mit Zusätzen (A und B) ein wirtschaftlicher, aber auch ein technischer Vorteil, da so günstigere Heißeigenschaften erzielbar sind, insbesondere auch im Kontakt mit basischen (CaO-reichen) Fremdstoffen aus dem Ofenraum.

50

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Merkmalen der Unteransprüche.

#### Patentansprüche

55

1. Feuerfester Stein auf der Basis mindestens eines feuerfesten Metalloxyds in einer Kornfraktion < 8 mm und einem Anteil einer feuerfesten Feinstfraktion < 0,01 mm zwischen 4 und 30 Gew.-%, hergestellt durch Brennen unterhalb einer Temperatur, bei der die Teilchen der feuerfesten Feinstfraktion mit benachbarten Teilchen unter Sammelkristallisation versintern.

## AT 403 576 B

2. Feuerfester Stein nach Anspruch 1, bei dem der Anteil der feuerfesten Feinstfraktion 5 bis 15 Gew.-% beträgt.
3. Feuerfester Stein nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die feuerfeste Feinstfraktion in einer Teilchengröße  
5 < 1,0  $\mu\text{m}$  vorliegt.
4. Feuerfester Stein nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit einem Gehalt an Armierungsfasern, wie  
Stahlfasern.
- 10 5. Feuerfester Stein nach Anspruch 4, bei dem der Gehalt an Armierungsfasern 1,0 bis 2,0 Gew.-%,  
bezogen auf die Gesamtmasse, beträgt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55