



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 241 736 A1

4(51) C 04 B 35/66
C 04 B 28/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 04 B / 281 823 3	(22)	17.10.85	(44)	24.12.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Silikatwerk Brandis, 7253 Brandis, Grimmaische Straße 20, DD
(72)	Häwecker, Manfred, Dipl.-Ing.; Gerstner, Bernd, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Höer, Hans, Dipl.-Ing., DD

(54) Deformationsarmer Korundfeuerbeton

(57) Die Erfindung betrifft ein Gemenge von Korundfeuerbeton und seine Verarbeitung für pyrotechnische Anlagen. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist, deformationsarmes Feuerfestmaterial mit insbesondere vorteilhaften Materialeigenschaften für den Temperaturübergangsbereich zwischen hydraulischer und keramischer Bindung bereitzustellen. Erfindungsgemäß wird das mit einem Trockengemenge aus einem Tonerdezementanteil von etwa 8 bis 10 %, wobei der Al_2O_3 -Gehalt etwa 70 % ist, einem Tonerdeanteil von etwa 5 bis 8 %, wobei die Tonerde eine spezifische Oberfläche größer $7000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (nach Blaine) und einen Feinststoffanteil kleiner $0,032 \text{ mm}$ größer 90 % hat, und Korundzuschlagstoffen bis 16 mm erreicht, wobei die Korngruppenanteile des Zuschlagstoffes näherungsweise ein Masseverhältnis von

$$M_{8-16 \text{ mm}} : M_{4-8 \text{ mm}} : M_{0,25-4 \text{ mm}} : M_{0,09-0,25 \text{ mm}} \\ = 2:2:5:1 \text{ haben.}$$

Dieses Gemenge wird mit einem Wasser-Zement-Wert von etwa 1,0 und Zementgehalten von etwa 200 bis 250 kg/m^3 mittels Vibrationsverdichtung verarbeitet. Vorteilhaft ist es, vorgefertigte Korundfeuerbetonelemente aus diesem Gemenge bei Temperaturen kleiner 1200°C thermisch zu behandeln.

Erfindungsanspruch:

1. Deformationsarmer Korundfeuerbeton im Übergangstemperaturbereich zwischen hydraulischer und keramischer Bindung, **gekennzeichnet dadurch**, daß sein Trockengemenge aus Tonerdezement mit einem Al_2O_3 -Gehalt von ca. 70%, aus feinstgemahlener Tonerde mit einer spezifischen Oberfläche nach Blaine von größer $7000\text{ cm}^2/\text{g}$ und einem Feinststoffanteil kleiner $0,032\text{ mm}$ größer 90 % und Korundzuschlagstoffen bis 16 mm besteht, und die Korngruppenanteile näherungsweise das Verhältnis

$$M_{8-16\text{ mm}}:M_{4-8\text{ mm}}:M_{0,25-4\text{ mm}}:M_{0,09-0,25\text{ mm}} = 2:2:5:1$$

haben, wobei der Zementanteil im Gemenge kleiner 12%, vorzugsweise 8 bis 10%, und das Verhältnis von Zement und Tonerde 0,5 bis 0,9, vorzugsweise aber 0,6 bis 0,7, ist.

2. Deformationsarmer Korundfeuerbeton nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß er mit einem Wasser-Zement-Wert von ca. 1,0 und Zementgehalten von kleiner 300 kg pro m^3 Frischbeton, vorzugsweise aber 200 bis 250 kg/m^3 , vibrationsverdichtet wird.
3. Deformationsarmer Korundfeuerbeton nach den Ansprüchen 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß er vor seinem Einsatz bei Temperaturen kleiner 1200°C thermisch behandelt wird.
4. Deformationsarmer Korundfeuerbeton nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß er in an sich bekannten mehrschichtigen Feuerbetonen beziehungsweise Feuerbetonelementen verarbeitet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Gemenge von Korundfeuerbeton und seiner Verarbeitung, das in pyrotechnischen Anlagen als deformationsarmes, feuerfestes Auskleidungsmaterial mit insbesondere vorteilhaften Materialeigenschaften für den Temperaturübergangsbereich zwischen hydraulischer und keramischer Bindung eingesetzt wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Feuerfestindustrie werden tonerdezementgebundene Feuerbetone mit Korund als Zuschlagstoff für Temperaturen bis 1800°C seit über 20 Jahren eingesetzt.

Für vibrationsverdichtete Betone ist ein Zementeinsatz von 15 bis 25% üblich, wobei für hohe Anwendungstemperaturen geringere Aluminatzement-Gehalte und für niedrigere Anwendungstemperaturen (ca. 1200 bis 1400°C) höhere (ca. 20 bis 30%) genannt werden.

Tonerdezemente mit hohem Al_2O_3 -Gehalt werden, um eine hohe Druckfeuerbeständigkeit zu erreichen, verschiedentlich mit Tonerde gemischt und vermahlen. Gleichfalls ist das Einbringen von gefeinter Tonerde bei gleichem Ziel bekannt.

In dem FR-Patent 116376 ist die Zusammensetzung eines bis 1780°C einsetzbaren Aluminatzementes genannt, der ein Verhältnis von Calcium-Aluminat-Klinker zu Al_2O_3 von größer 2,5 hat. Die Feinheit des Zementes wird mit einem Durchgang von 90% auf dem $0,03\text{ mm}$ -Sieb angegeben.

Das Ziel hoher Anwendungstemperaturen bis 1800°C verfolgen auch Rezepturangaben für Gemenge in dem DD-Patent 83929. Der Gehalt an Tonerdezement wird in der Spanne von 10 bis 30% begrenzt, Feinheitsangaben für den Korngrößenbereich kleiner $0,09\text{ mm}$ werden nicht mitgeteilt.

Aus dem DD-Patent 2230746 sind für spritzbare feuerfeste Mischungen Zusammensetzungen zu entnehmen, die „wenigstens 5 bis 13% eines tonerdehaltigen hydraulischen Zementes“ und „wenigstens 2,5 bis 3% eines pulverförmigen feuerfesten Materials mit großer spezifischer Oberfläche und hoher Wasserabsorptionsfähigkeit“ enthalten sollen. Hierbei wird als pulverförmiges Material u. a. mikronisierte Tonerde genannt.

Üblicherweise erfahren Korundfeuerbetone mit dem ersten Erhitzen beim Übergang von der hydraulischen zur keramischen Bindung stärkere Deformationen, die trotz hoher Feuerbeständigkeit der eingesetzten Stoffe zu Rißbildungen und Abplatzungen führen. Kostenaufwendige Neuzustellungen bzw. Anlagenausfälle sind die Folge. Zur Minderung dieser Nachteile wurden zementarme abriebsbeständige dichte Feuerbetone entwickelt, die beim Aufheizen explosionsfrei sind, d. h. unter entwässender Wasserdampfspannung nicht zertreiben. Diese Feuerbetone enthalten Anteile von 5 bis 8% Calciumaluminat-Zement, Feinststoffe mit hoher spezifischer Oberfläche und oberflächenaktive organische Stoffe. Die Wassermenge für die Verarbeitung dieser Betone beträgt gemäß US-Patent 3803894 6–7%.

Eine andere Lösung zur Verringerung des Wasser- und Zementgehaltes mit dem Ziel eines explosionsfreien Betons bei verbesserter Festigkeit sieht vor, den Anteil des Tonerdezementes auf ca. 2,5% durch den Einsatz eines Kieselsäure-Sols zu verringern (US-Patent 4244745, SW-Patent 7807178-4).

Die genannten Patente weisen auf eine sich in jüngerer Zeit abzeichnende Entwicklung von hydraulisch gebundenen Feuerbetonen mit geringen Zementgehalten, die es ermöglichen, verbesserte Feuerbetone für Beanspruchungen im kritischen Temperaturbereich herzustellen. Allerdings sind hierfür kostenaufwendige Zusätze erforderlich, die die Aufwendungen für die Gemengeherstellung und Verarbeitung erhöhen.

Ziel dieser Entwicklung ist es, abriebfeste und explosionsfreie Betone zu schaffen; das häufig negative Deformationsverhalten feinkörniger Feuerbetone findet dabei kaum Beachtung.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, deformationsarme Korundfeuerbetone mit verbesserter Haltbarkeit im Übergangsbereich zwischen hydraulischer und keramischer Bindung herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, hochtemperaturbeständige Korundfeuerbetone mit geringer Deformation und verbesserter Standzeit effektiv zu nutzen.

Es wurde gefunden, daß feingemahlene Tonerde mit einer spezifischen Oberfläche nach Blaine von größer 7000 cm²/g und einem Feinststoffgehalt von mindestens 90 % kleiner 0,032 mm problemlos, ohne oberflächenaktive Zusätze oder vorherige Dispergierung in Wasser mit einer geeigneten Zusammensetzung an Korundzuschlagstoffen und einem geringeren als bisher üblichen Zementanteil zu deformationsarmen Betonen verarbeitet werden kann. Der Zementanteil im Gemenge ist kleiner 12 %, vorzugsweise 8 bis 10 %, und das Verhältnis von Zement zu Tonerdemehl beträgt ca. 0,6 bis 0,7.

Die Korundzuschlagstoffe, die ein Größtkorn bis 16 mm enthalten, sind in Korngruppenanteilen enthalten, die durch folgendes annähernde Korngruppenverhältnis gekennzeichnet sind:

$$M_{8-16\text{mm}} : M_{4-8\text{mm}} : M_{0,25-4\text{mm}} : M_{0,09-0,25\text{mm}} = 2:2:5:1.$$

Das erfindungsgemäße Gemenge für gering deformierbare Betone wird zweckmäßigerweise vibrationsverdichtet und mit Wasser-Zement-Werten von ca. 1,0 verarbeitet. Die Zementgehalte pro m³ Frischbeton sind kleiner als 300 kg.

Die geringe Deformationsneigung dieses Betons kann weiter dadurch reduziert werden, daß man die Betone bzw. Betonfertigteile in an für sich bekannter Weise vorbrennt, wobei gefunden wurde, daß die Vorbrandtemperatur wesentlich unter der Einsatztemperatur gehalten und mit 1200 °C begrenzt werden kann.

Vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Gemenge auch in mehrschichtigen Feuerbetonelementen einsetzen. Dabei stabilisieren sich insbesondere die Deformationsverhältnisse im Temperaturbereich zwischen 800 bis 1200 °C.

Ausführungsbeispiel

Im folgenden Beispiel werden die Vorteile des erfindungsgemäßen deformationsarmen Korundfeuerbetons verdeutlicht, wobei die ermittelten Gütewerte einem herkömmlichen Feuerbeton mit gleicher Anwendungsgrenztemperatur von 1700 °C gegenüber gestellt werden:

Merkmale		üblicher Korund- feuerbeton	erfindungsgemäßer Korundfeuerbeton
1		2	3
Korngruppen der Korundzuschlag- stoffe	mm		
	8-16	-	16
	4-8	-	14
	0,25-4	89	43
Feinststoffanteil	0,09-0,25	7	8
	0,09	4	19
% Zement im Gemenge		20	10
Verhältnis Tonerdemehl zu Zement		-	1,7:1
Wasser-Zement-Wert (bei gleicher Verarbeitung)		0,53	1,0
auf den Zementgehalt	7 d	2,50	2,3
bezogene Festigkeit in	105 °C	2,40	2,6
MPa pro %	1000 °C	1,60	2,9
	1200 °C	1,40	3,0
lineare Längen- änderung in %	1000 °C	+0,20	+0,03
	1200 °C	+0,40	+0,12
Kriechgeschwindigkeit	1. Aufheiz.	0,058	0,006
(%/Std.) bis 24 Std.	2. Aufheiz.	0,023	0,001
bei 1 100 °C			
Kriechmaß nach 24 Std.	1. Aufheiz.	1,39	0,14
in % mit Belastung	2. Aufheiz.	0,56	0,03
von 1 MPa			

Ohne eine Verringerung der auf den Zementgehalt bezogenen Festigkeit verminderte sich die prozentuale Längenänderung bei Temperaturen um 1000 °C um mehr als 75 % des Ursprungwertes. Kriechgeschwindigkeit und Kriechmaß bei 1 100 °C reduzierten sich bei einer Belastung von 1 MPa um eine Zehnerpotenz. Vorteilhaft erweist sich eine thermische Vorbehandlung des erfindungsgemäßen Gemenges, wie aus den Werten der 2. Aufheizung ersichtlich ist.

In einem anderen Beispiel wurde der Zementgehalt des erfindungsgemäßen Korundfeuerbetons auf 7 % herabgesetzt, so daß die Zementmasse pro m³ verdichteten Frischbetons 200 kg betrug. Die bezogenen Festigkeiten um 1000 °C erreichten 2,0 MPa pro Zementprozent, die lineare Längenänderung ± 0 und Kriechmaß und Kriechgeschwindigkeit hatten Werte von 0,16 % bzw. 0,007 %/Std. nach der ersten und 0,07 % bzw. 0,003 %/Std. nach der zweiten Aufheizung.

Die vorteilhaften geringen Formänderungen der erfindungsgemäßen Feuerbetongemenge ermöglichen den Spannungsabbau im Feuerbeton, erhöhen den Erzeugnisgebrauchswert und reduzieren den Zementeinsatz. Die vorteilhafte Verarbeitung ermöglicht den Einbau des beschriebenen Feuerbetongemenges bzw. seine Kombination in an sich bekannten Mehrschicht-Feuerbetonelementen.