



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 303 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 09 K 21/02
F 27 D 1/16
C 04 B 38/06
C 04 B 35/68

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 09 K / 342 269 8
(31) 87550

(22) 28.06.90
(32) 30.06.89

(44) 28.11.91
(33) LU

(71) siehe (73)
(72) Robyn, Pierre, Dr., BE; Mottet, Léon-Philippe, US; Zivkovic, Alexandre, BE
(73) GLAVERBEL, 1170 Brüssel, BE
(74) Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Bildung einer porösen feuerfesten Masse und Zusammensetzung dafür

(55) feuerfeste Strukturen; poröse Massen; Pulvergemisch; oxidierendes Gas; feuerfeste Teilchen; Brennstoffteilchen; Materialteilchen; Wärmefreisetzung; gasförmige Zersetzungsprodukte; homogener Verbund; Wärmeisolierung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bildung einer porösen feuerfesten Masse und eine Zusammensetzung hierfür, die auf Oberflächen aufgetragen und beispielsweise zur Reparatur von heißen, feuerfesten Strukturen eingesetzt wird. Um einen möglichst homogenen Verbund mit den vorhandenen feuerfesten Strukturen bei guten wärmeisolierenden Eigenschaften zu erreichen, wird erfindungsgemäß ein oxidierendes Gas zusammen mit einem Pulvergemisch gegen die Oberfläche geschleudert, wobei das Pulvergemisch feuerfeste Teilchen, Brennstoffteilchen, die exotherm mit dem oxidierenden Gas unter Bildung von feuerfestem Oxid reagieren und ausreichend Hitze freisetzen, um wenigstens die Oberflächen der feuerfesten Teilchen zu schmelzen, so daß sie unter Bildung der feuerfesten Masse zusammenbinden und Materialteilchen umfassen, dessen Zusammensetzung und/oder Größe so gewählt ist, daß die Einbeziehung dieses Materials in das geschleuderte Gemisch zur Ausbildung der Porosität in der gebildeten Masse führt. Das porositätserzeugende Material kann derart sein, daß es unter Entwicklung von gasförmigen Verbrennungsprodukten verbrennt; es kann sich zu gasförmigen Zersetzungsprodukten zersetzen oder kann selbst porös oder hohl sein.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bildung einer porösen feuerfesten Masse auf einer Oberfläche, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein oxidierendes Gas gegen diese Oberfläche zusammen mit einem Pulvergemisch geschleudert wird, das enthält: feuerfeste Teilchen, Teilchen von Brennstoff, der exotherm mit dem oxidierenden Gas unter Bildung von feuerfestem Oxid reagiert und ausreichend Hitze freisetzt, um wenigstens die Oberflächen der feuerfesten Teilchen zu schmelzen, so daß sie unter Bildung einer feuerfesten Masse zusammenbinden und Teilchen von Material, dessen Zusammensetzung und/oder Größe so gewählt ist, daß das Einbringen von solchem Material in das geschleuderte Gemisch zur Ausbildung von Porosität in der gebildeten feuerfesten Masse führt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieses porositätserzeugende Material Teilchen eines Materials enthält, das unter Bildung von gasförmigen Verbrennungsprodukten verbrennt, die in der erhaltenen feuerfesten Masse eingeschlossen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieses porositätserzeugende Material Teilchen von kohlenstoffhaltigem Material umfaßt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieses porositätserzeugende Material Teilchen eines Materials enthält, das sich durch Freisetzung von Gas zersetzt, das in der erhaltenen feuerfesten Masse eingeschlossen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieses porositätserzeugende Material Teilchen eines aufschäumenden bzw. aufblähenden Materials enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieses aufschäumende Material ein hydratisiertes Alkalisilikat und vorzugsweise ein Natriumsilikat enthält.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das porositätserzeugende Material hohle oder poröse Teilchen umfaßt, die in die erhaltene feuerfeste Masse einbezogen werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens ein Teil dieser hohlen oder porösen Teilchen aus geschleuderten feuerfesten Teilchen bestehen.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens der größere Gewichtsteil der geschleuderten feuerfesten Teilchen hohl oder porös ist.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß solche hohle oder poröse feuerfesten Teilchen poröse Siliziumdioxidteilchen oder zellhaltige Aluminiumoxidteilchen umfassen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch hohle oder poröse Teilchen umfaßt, die aus einem glasartigen Material oder einem glasbildenden Material bestehen.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese hohlen oder porösen Teilchen Glasmikrokugeln umfassen.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß solche porositätserzeugenden Teilchen eine maximale Teilchengröße von weniger als 2 mm, vorzugsweise weniger als 1 mm haben.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß solche porositätserzeugende Teilchen eine maximale Teilchengröße von weniger als 600 µm haben.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese porositätserzeugenden Teilchen eine maximale Teilchengröße von weniger als 200 µm und vorzugsweise weniger als 125 µm haben.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch wenigstens 10 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 15 Gew.-% an solchen porositätserzeugenden Teilchen enthält.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erhaltene poröse feuerfeste Masse eine relative Schüttdichte von weniger als 1,5 und vorzugsweise gleich oder weniger als 1,3 hat.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erhaltene poröse feuerfeste Masse eine wahre Porosität von nicht weniger als 30 % hat.
19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erhaltene poröse feuerfeste Masse eine wahre Porosität von nicht weniger als 45 % hat.

20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erhaltene poröse feuerfeste Masse eine scheinbare Porosität von mehr als 30 %, vorzugsweise mehr als 37 % und eine wahre Porosität von mehr als 50 % und vorzugsweise mehr als 60 % hat.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Brennstoff eines oder mehrere der Metalle Silizium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium enthält.
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Brennstoffteilchen eine Durchschnittsgröße von weniger als 50 µm und vorzugsweise weniger als 15 µm, eine maximale Abmessung von weniger als 100 µm und vorzugsweise weniger als 50 µm und eine spezifische Oberfläche von mehr als 3000 cm²/g haben.
23. Poröse feuerfeste Masse, erhalten nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.
24. Zusammensetzung zur Verwendung bei einem Verfahren zur Bildung einer porösen feuerfesten Masse auf einer Oberfläche, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Zusammensetzung ein Pulvergemisch ist, das enthält: Feuerfeste Teilchen, Teilchen von Brennstoff, der zur exothermen Reaktion mit Sauerstoff unter Bildung von feuerfestem Oxid befähigt und in einem solchen Mengenanteil vorhanden ist, daß er beim Schleudern zusammen mit oxidierendem Gas ausreichend Hitze erzeugt, um wenigstens die Oberflächen der feuerfesten Teilchen zu schmelzen, so daß sie unter Bildung einer feuerfesten Masse zusammenbinden und Teilchen aus Material, dessen Zusammensetzung und/oder Größe so gewählt ist, daß die Einbeziehung dieses Materials in das Gemisch zur Ausbildung von Porosität in der bei diesem Aufschleudern gebildeten feuerfesten Masse führt.
25. Pulverzusammensetzung nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß das porositätserzeugende Material Teilchen eines Materials umfaßt, das unter Bildung von gasförmigen Verbrennungsprodukten verbrennen kann, die in der bei diesem Schleudern gebildeten feuerfesten Masse eingeschlossen werden.
26. Pulverzusammensetzung nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieses porositätserzeugende Material Teilchen aus kohlenstoffhaltigem Material umfaßt.
27. Pulverzusammensetzung nach einem der Ansprüche 24 bis 26, **dadurch gekennzeichnet**, daß das die Porosität erzeugende Material Teilchen eines Materials umfaßt, das sich unter Freisetzung von Gas zerstzen kann, das in die bei diesem Schleudern gebildete feuerfeste Masse eingeschlossen wird.
28. Pulverzusammensetzung nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet**, daß das die Porosität erzeugende Material Teilchen aus einem aufschäumenden oder aufblähenden Material umfaßt.
29. Pulverzusammensetzung nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieses aufschäumende Material ein hydratisiertes Alkalisilikat und vorzugsweise ein Natriumsilikat umfaßt.
30. Pulverzusammensetzung nach einem der Ansprüche 24 bis 29, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieses porositätserzeugende Material hohle oder poröse Teilchen umfaßt, die in die bei diesem Schleudern gebildete feuerfeste Masse einbezogen werden.
31. Pulverzusammensetzung nach Anspruch 30, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens ein Teil dieser hohlen oder porösen Teilchen aus den geschleuderten feuerfesten Teilchen besteht.
32. Pulverzusammensetzung nach Anspruch 31, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens der größere Gewichtsteil der geschleuderten feuerfesten Teilchen hohl oder porös ist.
33. Pulverzusammensetzung nach Anspruch 31 oder 32, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese hohlen oder porösen feuerfesten Teilchen poröse Siliziumdioxidteilchen oder zellhaltige Aluminiumoxidteilchen umfassen.
34. Pulverzusammensetzung nach einem der Ansprüche 30 bis 33, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch hohle oder poröse Teilchen umfaßt, die aus einem glasartigen Material oder einem glasbildenden Material bestehen.
35. Pulverzusammensetzung nach Anspruch 34, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese hohlen oder porösen Teilchen Glasmikrokugeln umfassen.
36. Pulverzusammensetzung nach einem der Ansprüche 24 bis 35, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese porositätserzeugenden Teilchen eine maximale Teilchengröße von weniger als 2 mm und vorzugsweise weniger als 1 mm haben.
37. Pulverzusammensetzung nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese porositätserzeugenden Teilchen eine maximale Teilchengröße von weniger als 600 µm haben.

38. Pulverzusammensetzung nach Anspruch 37, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese porositätserzeugenden Teilchen eine maximale Teilchengröße von weniger als 200 µm und vorzugsweise weniger als 125 µm haben.
39. Pulverzusammensetzung nach einem der Ansprüche 24 bis 38, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch wenigstens 10 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 15 Gew.-% solcher porositätserzeugenden Teilchen enthält.
40. Pulverzusammensetzung nach einem der Ansprüche 24 bis 39, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Brennstoff eines oder mehrere der Metalle Silizium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium enthält.
41. Pulverzusammensetzung nach einem der Ansprüche 24 bis 40, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Brennstoffteilchen eine Durchschnittsgröße von weniger als 50 µm und vorzugsweise weniger als 15 µm, eine maximale Abmessung von weniger als 100 µm und vorzugsweise weniger als 50 µm und eine spezifische Oberfläche von mehr als 3000 cm²/g aufweisen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bildung einer porösen feuerfesten Masse und eine Zusammensetzung zur Verwendung bei einem solchen Verfahren.

Ein solches Verfahren ist wertvoll zur Bildung oder Reparatur einer wärmeisolierenden Auskleidung oder Bedeckung einer Oberfläche, wie die Oberfläche der feuerfesten Wand eines Ofens oder einer anderen Struktur, die bei der Verwendung hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Beispiele solcher Strukturen sind Glasschmelzöfen, Cracköfen, wie sie in der Ölindustrie verwendet werden, Koksöfen und feuerfeste Ausrüstung, die in der Metallurgie eingesetzt wird.

Um eine wärmeisolierende feuerfeste Masse oder Auskleidung auf einer Oberfläche wie beispielsweise einer feuerfesten Wand zu bilden, ist es übliche Praxis, diese Oberfläche mit porösem und daher isolierendem feuerfestem Material zu verkleiden, z. B. in Form von Ziegeln oder kleinen Platten. Dieser Arbeitsgang wird mit kalten Ziegeln durchgeführt und erfordert, daß der Maurer Zugang zu der Oberfläche hat, auf welcher die Masse gebildet werden soll. Eine Arbeit dieser Art kann daher nicht in einer heißen Umgebung, wie beispielsweise an einer Wand eines Ofens bei Betriebstemperatur durchgeführt werden. Es ist ersichtlich, daß das Abkühlen eines Ofens oder einer anderen Struktur von seiner Betriebstemperatur, um dieses Verkleiden möglich zu machen, und das anschließende Wiedererhitzen den Ofen solchen thermischen Spannungen unterwerfen würde, daß eine bedeutende weitere Schädigung bewirkt werden könnte und der Ofen nach dem Wiederverkleiden in einem schlechteren Zustand wäre als zuvor. Dieses Abkühlen und Wiedererhitzen würde auch beträchtlich zu der Zeit beitragen, die man zur Durchführung der Wiederverkleidung benötigt und eine Wiederverkleidung in kaltem Zustand ist demgemäß ein gänzlich unzufriedenstellendes Verfahren, wenn nicht der ganze Ofen wieder neu aufgebaut werden soll.

Während es theoretisch möglich wäre, eine Wiederverkleidungstechnik in heißem Zustand anzuwenden, um die Reparaturzeit zu verkürzen, gäbe dies doch auch Probleme, die in der Praxis unüberwindbar sind. Es wäre eine ferngesteuerte Ausrüstung erforderlich, um die Ziegel oder Platten an Ort und Stelle zu bringen und sie festzumauern. Es gibt keine derartige Ausrüstung, die zum Arbeiten an vielen Stellen innerhalb großer feuerfester Strukturen befähigt wäre. Selbst bei verhältnismäßig gut zugänglichen Stellen wäre dieses Wiederverkleiden in heißem Zustand nicht zufriedenstellend, da der feuerfeste Zement keine zufriedenstellende Bindung zwischen den neuen Ziegeln selbst oder zwischen den neuen Ziegeln und der existierenden heißen feuerfesten Struktur ergeben würde, selbst wenn die neuen Ziegel vorerhitzt wären.

Es gibt natürlich bekannte Verfahren zur Bewirkung von Reparaturen feuerfester Strukturen in heißem Zustand. Die in der Technik wahrscheinlich am meisten angewandte und erfolgreichste Arbeitsweise ist die, die als „keramisches Schweißen“ bekannt wurde. Beispiele solcher keramischer Schweißverfahren sind in den GB-Paten 1330894 und 2170191 der Anmelderin beschrieben. Beim keramischen Schweißverfahren wird eine feuerfeste Masse auf einer Oberfläche gebildet, indem man gegen diese Oberfläche in Gegenwart von Sauerstoff ein keramisches Schweißpulver schleudert, das ein Gemisch von feuerfesten Teilchen und Brennstoffteilchen umfaßt. Die feuerfesten Teilchen haben solche Zusammensetzung und Größe, daß sie exotherm mit Sauerstoff reagieren und ein feuerfestes Oxid bilden und genügend Hitze freisetzen, um, wenigstens oberflächlich, die aufgeschleuderten feuerfesten Teilchen zu schmelzen, so daß die feuerfesten Teilchen und das Verbrennungsprodukt oder die Verbrennungsprodukte zu einer feuerfesten Masse zusammenhaften. Aluminium und Silizium sind Beispiele geeigneter Brennstoffe. Es ist bekannt, daß Silizium strenggenommen als Halbmetall bezeichnet werden soll, daß sich jedoch Silizium wie einige Metalle verhält (es ist zur hochgradig exothermen Oxidation unter Bildung eines feuerfesten Oxids fähig), werden diese Brennstoffelemente aus Gründen der Zweckmäßigkeit oft als metallisch bezeichnet. Es wird im allgemeinen empfohlen, das Gemisch des keramischen Schweißpulvers in Gegenwart einer hohen Konzentration an Sauerstoff zu versprühen, z. B. unter Verwendung von Sauerstoff von technischer Qualität als Trägergas. Auf diese Weise wird eine zusammenhaftende feuerfeste Masse gebildet, die an der Oberfläche haften kann, gegen welche die Teilchen geschleudert werden. Die exotherme Reaktionszone des keramischen Schweißverfahrens kann sehr hohe Temperaturen erreichen, was die Möglichkeit bietet, durch jede eventuell an der Zieloberfläche vorhandene Schlacke durchzubrennen und diese Oberfläche zu erweichen oder zu schmelzen. Auf diese Weise wird eine gute Verbindung zwischen der zu behandelnden Oberfläche und der neu gebildeten feuerfesten Masse erzielt.

Dieses keramische Schweißverfahren kann zur Bildung eines feuerfesten Elementes, z. B. eines Blocks von besonderer Form benutzt werden. Es wird jedoch am häufigsten zur Bildung von Auskleidungen oder zur Durchführung von Reparaturen auf Blöcken oder Wänden angewandt. Es ist besonders nützlich zur Reparatur oder Verfestigung von bestehenden feuerfesten Strukturen durch die In-situ-Bildung einer qualitativ hochwertigen kompakten und zusammenhängenden feuerfesten Schweißmasse. Es ist recht üblich, dieses Verfahren durchzuführen, wenn der feuerfeste Grund heiß ist und, in einigen Fällen, ist es selbst möglich, diese Reparatur oder diese Verfestigung durchzuführen, ohne den Betrieb der Vorrichtung unterbrechen zu müssen. Tatsächlich ist der keramische Schweißprozeß im allgemeinen um so wirksamer, je heißer die als Ziel dienende

feuerfeste Oberfläche ist und um so besser ist die Bindung zwischen der gebildeten Schweißmasse und der vorher existierenden feuerfesten Struktur.

Das keramische Schweißverfahren verdankt einen großen Teil seines Erfolges der Tatsache, daß ein Hauptbestandteil der Verbrennung der Brennstoffteilchen auf der Zieloberfläche erfolgt. Somit ist die maximale Menge an Hitze tatsächlich an der Arbeitsstelle verfügbar, so daß die als Ziel dienende feuerfeste Fläche erweicht wird, wo sie in Kontakt mit dem geschmolzenen oder halb geschmolzenen feuerfesten Material kommt, das entweder als solches aufgespritzt wird oder von der Verbrennung von Brennstoff stammt. Infolgedessen haftet geschmolzenes oder halb geschmolzenes Material, das auf die Zieloberfläche auftritt, stark an dieser Oberfläche und es wird eine dichte, zusammenhängende, feuerfeste Schweißmasse aufgebaut. Es ist daher ersichtlich, daß ein solches Verfahren zur Bildung einer porösen Auskleidung oder der Reparatur einer solchen gänzlich ungeeignet ist.

Es gibt andere Heißreparaturverfahren, die bekannt sind und technisch angewandt werden. Zum Beispiel sind Flammprühverfahren bekannt, bei welcher ein Strom von feuerfesten Teilchen aus einer Brennerdüse in einem verbrennbaren Trägergas, wie Kohlendgas, das am Brennerauslaß mit Sauerstoff gemischt wird, unter Bildung einer Flamme gesprüht wird, welche die feuerfesten Teilchen aufheizt, während sie zur Zieloberfläche fliegen. Solche Verfahren heizen jedoch die feuerfesten Teilchen nicht stark genug auf für eine zufriedenstellende Bindung zwischen den Teilchen unter sich oder zwischen den Teilchen und der Zieloberfläche. Als Ergebnis hat der gebildete feuerfeste Niederschlag eine ziemlich geringe Beständigkeit gegen Abrieb. Zu anderen Verfahren zur Reparatur von heißen feuerfesten Strukturen, die vorgeschlagen wurden, gehören das Betonspritzen und das Verputzen oder Aufwerfen von Schamotte in einem Bindermaterial. Auch solche Verfahren führen zur Bildung einer Reparaturmasse, die nur schwach an die vorher existierende Struktur gebunden ist und solche Abscheidungen können demgemäß ziemlich leicht abblättern.

Die Industrie hat demnach das Problem der Bildung oder Reparatur einer porösen wärmeisolierenden feuerfesten Auskleidung oder Wand, während die Auskleidung oder die Wand heiß ist und zwar auf solche Weise, daß man gute wärmeisolierende Qualitäten erzielt oder beibehält.

Hauptziel der Erfindung ist es, dieses Problem zu erleichtern.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Bildung einer porösen feuerfesten Masse auf einer Oberfläche bereitgestellt, daß darin besteht, daß man ein oxidierendes Gas gegen die Oberfläche zusammen mit einem Pulvergemisch schleudert, das enthält: feuerfeste Teilchen, Teilchen von Brennstoff, der exotherm mit dem oxidierenden Gas unter Bildung von feuerfestem Oxid reagiert und genügend Hitze freisetzt, um wenigstens die Oberflächen der feuerfesten Teilchen anzuschmelzen, so daß sie unter Bildung der feuerfesten Masse zusammenbinden und Teilchen von Material, dessen Zusammensetzungen und/oder Größe so gewählt ist, daß das Einbringen eines solchen Materials in das geschleuderte Gemisch zur Bildung von Porosität innerhalb der gebildeten feuerfesten Masse führt.

Die Erfindung liefert auch eine Materialzusammensetzung zur Verwendung in einem solchen Verfahren. Eine solche Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, daß sie ein Pulvergemisch ist, das umfaßt: feuerfeste Teilchen, Teilchen von Brennstoff, der zur exothermen Reaktion mit Sauerstoff unter Bildung von feuerfestem Oxid befähigt ist und in einem solchen Mengenanteil vorliegt, daß er beim Schleudern zusammen mit oxidierendem Gas ausreichend Hitze liefert, um wenigstens die Oberflächen der feuerfesten Teilchen anzuschmelzen, so daß sie unter Bildung einer feuerfesten Masse zusammenbinden und Teilchen von Material, dessen Zusammensetzung und/oder Größe so gewählt ist, daß das Einbringen von solchem Material in das Gemisch zur Bildung von Porosität innerhalb der beim Schleudern gebildeten feuerfesten Masse führt.

Ein solches Verfahren und eine solche Pulverzusammensetzung sind wertvoll zur Ausbildung von qualitativ hochwertigen, porösen, feuerfesten Massen zur Reparatur von bestehenden wärmeisolierenden feuerfesten Teilen, während diese Teile heiß sind. Sie sind auch wertvoll für die erneute Bildung von qualitativ hochwertigen wärmeisolierenden feuerfesten Auskleidungen oder Belägen auf existierende heiße feuerfeste Strukturen.

Es wird noch ersichtlich, daß das Verfahren ein solches ist, das ein keramisches Schweißpulver benutzt, welchem teilchenförmiges, Porosität hervorrufendes Material zugesetzt ist. Die Anwendung und tatsächlich die Wirksamkeit eines solchen Verfahrens und Pulvers ist überraschend.

Es sei daran erinnert, daß bisher bekannte keramische Schweißverfahren ihren technischen Erfolg der Tatsache verdanken, daß eine dichte zusammenhängende feuerfeste Schweißmasse aufgebaut wird, wenn das benutzte keramische Schweißpulver aus einer Lanze gegen die Zieloberfläche geschleudert wird und daß eine solche Schweißmasse fest auf dieser Oberfläche haftet. Das hauptsächliche Ziel des Keramikschweißers war daher, eine Schweißmasse von möglichst geringer Porosität zu bilden, um die Haftung der resultierenden Schweißmasse an der zu behandelnden Oberfläche zu begünstigen und die Kohäsion in der Schweißmasse zu fördern und so eine gute Abriebbeständigkeit und gute thermochemische Beständigkeit zu erzielen. Die bewußte Einführung von Material in ein keramisches Schweißpulver, das Porosität in der resultierenden feuerfesten Schweißmasse bewirken würde, widerspricht somit allen herkömmlichen Vorstellungen auf dem Gebiet der keramischen Schweißung.

Es ist bekannt, daß dann, wenn die Temperatur der keramischen Schweißreaktion zu niedrig ist, als Ergebnis von schlechter Kontrolle der verschiedenen Parameter der Reaktion, eine ungleichmäßige und unkontrollierte Porosität in der erhaltenen Abscheidung vorliegen kann. Eine solche Porosität war jedoch unweigerlich von unzureichender innerer Kohäsion der erhaltenen feuerfesten Abscheidung, schlechter Beständigkeit gegen Abrieb oder gegen Korrosion und schlechtem Haften an der behandelten Oberfläche begleitet. Alle solchen porösen Abscheidungen hätten sich gelöst, nachdem der Ofen eine Zeitlang in Betrieb war und die Reparatur hätte nochmals gemacht werden müssen. Kurz gesagt, unternehmen die Keramikschweißer die größten Anstrengungen, um zu vermeiden, auf diese Weise zu arbeiten. Die absichtliche Bildung einer porösen Masse unter Anwendung einer Arbeitsweise dieser Art ist daher für sich selbst überraschend.

Es können verschiedene Arten von porositäts erzeugenden Materialien benutzt werden. Das Material kann so sein, daß es unter Entwicklung von gasförmigen Verbrennungsprodukten verbrennt, es kann sich zu gasförmigen Zersetzungsprodukten zersetzen oder es kann selbst porös oder hohl sein. Es ist auch höchst überraschend, daß ein signifikantes Ausmaß an Porosität in der erzeugten feuerfesten Masse ausgebildet werden kann, da, berücksichtigt man diese hohe Temperatur, die bei der exothermen Reaktion freigesetzt wird, wenn letztere gut kontrolliert wird, zu erwarten wäre, daß das Gas, das unter der Wirkung dieser Hitze vorhanden sein oder gebildet werden könnte, entweichen würde, ohne in der sich bildenden Masse eingeschlossen zu werden.

und daß jede anfänglich gebildete Porosität in der erhaltenen Masse aufgrund der Auftreffwucht von weiterem geschleuderten Material, bevor sich die Masse genügend verfestigt hat, um solche Poren beizubehalten, zusammenbrechen würde mit dem Ergebnis, daß eine mehr oder weniger kompakte Masse gebildet wird. Es ist noch überraschender, daß das Ausmaß an in der erhaltenen Schweißmasse gebildeten Porosität gesteuert werden kann, so daß ein gegebenes Ausmaß an Porosität in zuverlässiger Weise reproduziert werden kann und daß es möglich ist, eine feuerfeste Masse zu erhalten, die gleichzeitig porös ist und doch fest an der Oberfläche haftet, welche das aufgeschleuderte Gemisch aufnimmt.

Das Verfahren und das Pulver gemäß der Erfindung sind daher äußerst vorteilhaft aufgrund der Tatsache, daß sie leicht die Bildung einer porösen und daher isolierenden feuerfesten Masse in situ auf einer gegebenen Oberfläche ermöglichen. Überdies bieten sie den Vorteil der Einfachheit der Durchführung unter Verwendung einer Vorrichtung von herkömmlicher Art, wie derjenigen wie sie bei herkömmlichen, oben erwähnten keramischen Schweißverfahren benutzt werden. Die Erfindung ermöglicht es demnach auch, eine isolierende feuerfeste Masse mit gesteuerter Porosität an Stellen zu bilden, zu denen der Zugang schwierig ist und zwar bei wenig oder gar keiner Unterbrechung des Betriebs des Ofens, an dem die Arbeit durchgeführt wird.

Der Brennstoff umfaßt Teilchen von wenigstens einem Element, das zur Bildung eines feuerfesten Oxids bei der Oxidation befähigt ist. Auf diese Weise kann leicht eine Masse erhalten werden, die mit der Oberfläche verträglich ist, auf welche das Aufschleudern erfolgt, da in den meisten Fällen die betreffende Oberfläche diejenige einer feuerfesten Wand ist. Der Brennstoff und die feuerfesten Teilchen des Gemisches können z. B. leicht so gewählt werden, daß die erhaltene Schweißmasse, welche die aufgeschleuderten feuerfesten Teilchen und die Verbrennungsprodukte des Brennstoffes enthält, praktisch die gleiche Zusammensetzung hat wie die feuerfeste Oberfläche, gegen welche das Gemisch geschleudert wird.

Bei einigen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung umfaßt dieses die Porosität hervorrufende Material Teilchen eines Materials, das unter Bildung von gasförmigen Verbrennungsprodukten verbrennt, die in der resultierenden feuerfesten Masse eingeschlossen werden. Die Verwendung eines Materials, das unter Bildung von gasförmigen Verbrennungsprodukten verbrennen kann, die in die so gebildete feuerfeste Masse bei einem solchen Aufschleudern eingeschlossen werden, ist hochgradig vorteilhaft, da diese Teilchen das Vielfache ihres Volumens an Gas freisetzen oder zuführen können, und dies ermöglicht es, große Mengen an Gas zur Bildung von Poren einzuführen, indem man von einer sehr kleinen Menge an Material ausgeht. Es ist leicht möglich, Teilchen zu wählen, deren Größe und/oder Zusammensetzung derart sind, daß sie beim Verbrennen in Gas überführt werden, das in der gebildeten feuerfesten Masse eingeschlossen wird oder das darin seine Spuren in Form von Poren hinterläßt, so daß sie porös und isolierend wird.

Vorzugsweise umfassen solche porositätsbildenden Materialien Teilchen von kohlenstoffhaltigem Material. Graphit und Harnstoff sind Beispiele solcher Materialien, die sich sehr zur Durchführung der Erfindung eignen, da sie in Gas überführt werden, ohne Rückstände zu hinterlassen, die für die Qualität der gebildeten isolierenden feuerfesten Masse schädlich wären. Ein weiteres brauchbares kohlenstoffhaltiges Produkt ist Siliziumcarbid in Form von sehr kleinen Teilchen, deren Zersetzung Produkte liefert, die mit der feuerfesten Masse verträglich sind. Es ist auch möglich, z. B. Teilchen von Phenolharz zu verwenden. In diesem Fall werden die Teilchen von Phenolharz vorteilhafterweise mit Teilchen von Magnesiumoxid gemischt, z. B. in einem Mengenanteil von 20%, um eine spontane und vorzeitige Verbrennung des Harzes zu vermeiden.

Wenn Kohlenstoff oder ein kohlenstoffhaltiges Produkt verwendet wird, ist es natürlich notwendig, sich zu versichern, daß der Kohlenstoff so vollständig wie möglich verbrennt, um zu vermeiden, daß er in der gebildeten Masse zurückbleibt. Wenn tatsächlich Kohlenstoff in der gebildeten Masse verbleibt, wird die Wärmeleitfähigkeit der Masse erhöht und daher werden die Wärmeisolationseigenschaften proportional vermindert. Im Fall von Koks oder Kohlenstoff muß man besonders sorgfältig darauf achten, Teilchen zu verwenden, deren maximaler Durchmesser geringer als 1 mm ist, z. B. Teilchen, deren mittlerer Durchmesser geringer als 0,5 mm ist, so daß ihre Verbrennung möglichst vollständig sein kann. Im Fall des oben erwähnten Siliziumcarbids werden vorzugsweise Teilchen unterhalb 125 µm verwendet.

Bei anderen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung umfassen solche porositätsbildenden Materialien Teilchen eines Materials, das sich unter Freisetzung von Gas zersetzt, das in der erhaltenen feuerfesten Masse eingeschlossen wird. Die Verwendung von Teilchen eines Materials, das sich durch Freisetzung von Gas zersetzen kann, das wiederum in der gebildeten feuerfesten Masse bei diesem Versprühen eingeschlossen wird, hat auch den Vorteil, daß ein großes Volumen an Gas im Verhältnis zum Volumen des teilchenförmigen Materials für das Einbringen in die gebildete feuerfeste Schweißmasse zur Verfügung steht. Bei solchen Ausführungsformen der Erfindung umfaßt vorzugsweise ein solches porositätsinduzierendes Material Teilchen von aufschäumendem Material. Diese Teilchen quellen z. B. durch Freisetzung eines Gases, wie Wasserdampf, unter der Einwirkung von Hitze und erzeugen Poren in der Masse, die gebildet wird. Dies ist hochgradig praktisch zur Erzeugung von Poren einer spezifischen Größe im feuerfesten Material, das gebildet wird und somit zur leichten Erzielung eines porösen isolierenden Materials. Die Größe der Poren kann tatsächlich leicht gesteuert werden, indem man in die Größe der geschleuderten Teilchen steuert. Das Verfahren kann daher zur Reparatur oder In-situ-Bildung eines porösen Stopfens dienen, wie er benutzt wird, um Gas in eine Masse von geschmolzenem Stahl zu blasen oder für verschiedene, in der Industrie bekannte Zwecke.

Es gibt verschiedene aufschäumende Materialien, die bei der Durchführung der Erfindung verwendet werden können. Besonders seien Materialien erwähnt, die ein hydratisiertes Metallsalz enthalten, insbesondere ein hydratisiertes Salz eines Alkalimetalls. Beispiele geeigneter Salze sind Aluminate, wie Natrium- oder Kaliumaluminat, Plumbate, wie Natrium- oder Kaliumplumbat, Stannate, wie Natrium- oder Kaliumstannat, Alaune, wie Natriumaluminiumsulfat oder Kaliumaluminiumsulfat, Borate, wie Natriumborat und Phosphate, wie Natriumorthodrophosphat und Kaliumorthodrophosphat. Aluminate können besonders vorteilhaft zur Bildung von aluminiumoxidhaltigen oder silicoaluminiumoxidhaltigen feuerfesten Masse benutzt werden. Perlit, das ein blähbares Gestein vom Rhyolithyp ist, kann ebenfalls verwendet werden. Dieses aufschäumende und blähbare Material enthält vorzugsweise ein hydratisiertes Alkalisilikat und vorzugsweise ein Natriumsilikat. Natriumsilikat hat den Vorteil, verhältnismäßig billig zu sein.

Wenn ein Natriumsalz verwendet wird, muß man daran denken, daß Natrium den Schmelzpunkt eines feuerfesten Materials, das gebildet wird, beträchtlich erniedrigen kann. Der Mengenanteil an aufschäumendem Material wird demgemäß so eingestellt, daß der Schmelzpunkt der gebildeten Masse nicht zu nahe bei der maximalen Betriebstemperatur der behandelten Wand des Ofens liegt. Im Falle eines Koksofens z. B. liegt diese Temperatur vorzugsweise über 900°C und es werden weniger als 20% Natrium verwendet. Das Phasendiagramm ermöglicht es, den Schmelzpunkt der gebildeten Masse recht genau vorherzusagen.

Bei noch anderen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung umfaßt dieses porositätsinduzierende Material hohle oder poröse Teilchen, die in die gebildete feuerfeste Masse einbezogen werden. Auf diese Weise können Poren in die feuerfeste Masse eingebracht werden ohne jede Zersetzung oder Oxidation des porositätsbildenden Materials, so daß das Risiko vermindert wird, daß die keramischen Schweißreaktionen durch den Zusatz von porositätsbildendem Material zum verwendeten keramischen Schweißpulver gestört werden könnten. Die Reaktion oder Bildung der feuerfesten Masse kann, demgemäß besser und leichter gesteuert werden. Es ist z. B. möglich, fein zerteilte Teilchen eines vulkanischen Gesteins, insbesondere Teilchen von Geyserit, die gegebenenfalls bei hoher Temperatur vorbehandelt sind, oder Vermiculit- oder Zeolithteilchen zu verwenden. Bei solchen Ausführungsformen wird es jedoch bevorzugt, daß wenigstens ein Teil dieser hohlen oder porösen Teilchen aus den geschleuderten feuerfesten Teilchen besteht. Auf diese Weise können Poren in die gebildete Masse mittels eines Elements eingeführt werden, daß ein Grundbestandteil der feuerfesten Masse ist. Diese hohlen oder porösen feuerfesten Teilchen haben vorzugsweise eine Gesamtporosität von mehr als 50%. Es ist überraschend, daß die erhaltene Masse noch porös ist, wenn man berücksichtigt, daß wenigstens ein Teil der Oberfläche der feuerfesten Teilchen geschmolzen wird, was zum Binden der keramischen Schweißung erforderlich ist.

Vorteilhafterweise ist wenigstens der größere Gewichtsteil der geschleuderten feuerfesten Teilchen hohl oder porös. Die Poren sind somit sehr zahlreich und gleichmäßig durch die gebildete Schweißmasse verteilt. Wenn dieses bevorzugte Merkmal der Erfindung angewandt wird, ist es nicht notwendig, andere feuerfeste Teilchen als diese porösen Teilchen zuzusetzen.

Bei einigen solchen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung umfassen solche hohlen oder porösen feuerfesten Teilchen poröse Siliziumdioxidteilchen oder zellhaltige Aluminiumoxidteilchen. Poröse Siliziumdioxidteilchen werden z. B. erhalten, indem man einen isolierenden porösen feuerfesten Silicaiegel zur Erzielung von Teilchen unterhalb 2 mm vermahlt. Zellhaltige Aluminiumoxidteilchen können z. B. erhalten werden, indem man Aluminiumoxidpulver durch eine Flamme führt. Es ist besonders überraschend, daß das Vermahlen von porösen Ziegeln Teilchen liefern kann, die ausreichend Poren behalten, um eine poröse Masse zu bilden. Auf diese Weise können Siliziumdioxid- oder Aluminiumoxidskelette geschleudert und, wahrscheinlich nur örtlich, miteinander verschweißt werden, um eine poröse und hochgradig isolierende feuerfeste Masse zu liefern.

Alternativ oder zusätzlich wird es bevorzugt, daß das Gemisch hohle oder poröse Teilchen enthält, die aus einem glasartigen Material oder aus einem glasbildenden Material bestehen. Diese Materialien sind leicht in Teilchenform erhältlich und sind mit feuerfesten Massen verträglich. Es ist z. B. möglich, Teilchen einer verglasbaren Masse zu verwenden, wie sie in der GB-PS 2177082 der Anmelderin beschrieben ist. Es ist auch möglich, Teilchen zu verwenden, die zur Überführung in Zellglaskörper durch Expansion unter der Einwirkung von Hitze befähigt sind, wie sie durch das Verfahren erhalten werden, das in der GB-PS 1556993 beschrieben ist.

Die hohlen oder porösen Teilchen umfassen vorzugsweise Glasmikrokugeln. Glasmikrokugeln haben eine sehr dünne Wandung. Somit wird ein Maximum von Gas zur Bildung von Poren mit einem Minimum an Material eingeführt, das für die feuerfeste Grundmasse fremd ist. Es ist auch möglich, die Menge an Gas leichter zu steuern, die eingeführt wird oder den Mengenanteil an Poren, die in der feuerfesten Masse gebildet werden und leichter eine praktisch gleichmäßige Verteilung der Poren in der Masse zu erzielen. Es ist jedoch hochgradig überraschend, Hohlglasmikrokugeln in einer exothermen Reaktion bei solch hohen Temperaturen einzuführen. Tatsächlich ist Glas bei diesen hohen Temperaturen verhältnismäßig flüssig, die beim Abfließen dieser exothermen Reaktion vorliegen. Es ist daher besonders erstaunlich, daß die Glasmikrokugeln Poren in der endgültigen feuerfesten Masse bilden, um so eine poröse Masse zu ergeben.

Die Hohlglasmikrokugeln werden gewöhnlich aus Granulat einer glasbildenden Masse auf der Basis von Natriumsilikat gebildet, die mit einigen anderen Komponenten, wie Borsäure, umgesetzt sein kann. Dieses Granulat wird z. B. erhalten, indem man von einer sprühgetrockneten wäßrigen Lösung ausgeht. Dieses Granulat wird verglast und in einem Sphärolisierungssofen zu Kügelchen gebildet. Die glasbildende Zusammensetzung enthält eine Substanz, z. B. Harnstoff, welche zur Freisetzung von Gas in dem Sphärolisierungssofen führt und somit wird eine zellbildende Wirkung hervorgerufen. Die Glasmikrokugeln können in Größen hergestellt werden, die sich besonders dafür eignen, um in das gegen die zu behandelnde Oberfläche geschleuderte Gemisch eingebracht zu werden. Die Glasmikrokugeln können mono- oder polycellular sein.

Gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, bei welcher das Gemisch Hohlglasmikrokugeln enthält, sind wenigstens einige der feuerfesten Teilchen vorzugsweise poröse Teilchen und vorteilhafterweise poröse Siliziumdioxidteilchen oder zellhaltige Aluminiumoxidteilchen. Diese besondere Kombination von porösem Siliziumdioxid oder zellhaltigem Aluminiumoxid als feuerfestes Material und von Glaskugeln als zusätzlicher Porenbildner ist hochgradig günstig für die Ausbildung einer porösen feuerfesten Masse von sehr niedriger Dichte, die sehr hohe Wärmeisolationseigenschaft liefert. Bei bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung haben diese porositätsinduzierenden Teilchen eine maximale Teilchengröße von weniger als 2 mm, vorzugsweise weniger als 1 mm. Teilchen, die selbst porös oder hohl sind, können in Größen bis zu 2 mm, je nach Wunsch, verwendet werden, um die erforderliche Porosität in der gebildeten feuerfesten Schweißmasse auszubilden. Bei einigen bevorzugten Ausführungsformen jedoch haben diese porositätsinduzierenden Teilchen eine maximale Teilchengröße von weniger als 600 µm. Es wird empfohlen, bei der Verwendung von Materialien, die unter Entwicklung von Gas verbrennen oder sich zersetzen, diese Größen von weniger als 600 µm einzusetzen, wiederum abhängig von dem Ausmaß und der Größe der erforderlichen Porosität, da solche kleineren Teilchengrößen die Vervollständigung der Verbrennung oder Zersetzung begünstigen, welche solche Teilchen erleiden. Bei noch anderen bevorzugten Ausführungsformen wird es bevorzugt, daß diese porositätsinduzierenden Teilchen eine maximale Teilchengröße von weniger als 200 µm und vorzugsweise weniger als 125 µm haben. Solche kleineren oberen Grenzen für die Größe eignen sich besonders für die weitere Begünstigung der vollständigen Verbrennung von verbrennbaren porositätsinduzierendem Material, wenn dieses verwendet werden sollte, und sie begrenzen auch die Menge an erzeugtem Gas und begünstigen die Bildung einer größeren Anzahl von kleinen Poren.

Die Mischung umfaßt vorzugsweise wenigstens 10 Gew.-%, vorteilhafterweise wenigstens 15 Gew.-% an solchen porositätsinduzierenden Teilchen. Dieser Mengenanteil begünstigt die Bildung einer Masse hoher Porosität und daher geringer Dichte und sie zeigt hohe Wärmeisolationseigenschaft. Vorteilhafterweise hat die erhaltene poröse feuerfeste Masse eine relative Schüttdichte von weniger als 1,5 und vorzugsweise gleich oder weniger als 1,3. Solche Werte der relativen Schüttdichte sind charakteristisch für feuerfeste Materialien mit guten Wärmeisolationseigenschaften.

Es ist zweckmäßig, hier zu definieren, was unter relativer Schüttdichte und Porosität zu verstehen ist, und Verfahren anzugeben, durch welche diese Eigenschaften gemessen werden können. Diese Definitionen und Verfahren fallen im breiten Sinn in den internationalen Standard ISO 5016-1986.

Somit ist die Schüttdichte das Verhältnis der Masse des trockenen Materials eines porösen Körpers zu seinem Schüttvolumen, ausgedrückt in g/cm^3 und ist numerisch gleich der relativen Schüttdichte.

Das Schüttvolumen eines porösen feuerfesten Körpers ist die Summe der Volumen des festen Materials, der offenen Poren und der geschlossenen Poren im Körper.

Es sei darauf hingewiesen, daß das Schüttvolumen und somit die Schüttdichte von hohlen oder porösen Teilchen, wie sie zur Bildung von porösen feuerfesten Körpern gemäß der Erfindung eingesetzt werden können, auf eine unterschiedliche Weise gemessen werden können, wie dies noch erläutert wird.

Die wahre Dichte ist das Verhältnis der Masse des Materials des Körpers zu seinem wahren Volumen, wobei das wahre Volumen das Volumen des Festmaterials in diesem Körper ist.

Die scheinbare Porosität eines Körpers ist das Verhältnis des Volumens der offenen Poren zum Schüttvolumen des Körpers, und die wahre Porosität ist das Verhältnis des Gesamtvolumens der offenen Poren und der geschlossenen Poren zum Schüttvolumen.

Die offenen Poren sind diejenigen, welche von der Eintauchflüssigkeit in der Prüfung gemäß ISO 5017 durchdrungen werden, und die geschlossenen Poren sind diejenigen, die nicht durchdrungen werden.

Die Wiege- und Meßmethoden sind die in ISO 5016-1986 angegeben. Es soll ein einziges Prüfstück verwendet werden. Falls das Verfahren der Erfindung zur Bildung einer porösen Schweißmasse angewandt wird, die ausreichend groß ist, kann ein Prüfstück, das möglichst genau $50\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ haben soll, verwendet werden, um das Schüttvolumen zu bestimmen. Wenn die poröse Schweißmasse nicht so groß ist, daß man ein solches Prüfstück daraus schneiden kann, dann soll die Schweißmasse dicht in eine dünne Kunststoffolie eingewickelt und ihr Schüttvolumen durch die Flüssigkeitsverdrängung bestimmt werden.

Vorteilhafterweise hat die erhaltene poröse feuerfeste Masse eine echte Porosität von nicht weniger als 30 % und vorzugsweise eine echte Porosität von nicht weniger als 45 %. Es ist besonders bevorzugt, daß die erhaltene poröse feuerfeste Masse eine scheinbare Porosität von mehr als 30 %, vorzugsweise mehr als 37 % und eine echte Porosität von mehr als 50 % und vorzugsweise mehr als 60 % hat. Eine feuerfeste Masse dieser Art kann hohe Wärmeisolationseigenschaften zeigen wegen ihrer geringen Dichte und hohen Porosität. Aufgrund der Tatsache, daß sie bei sehr hoher Temperatur gebildet ist, eignet sie sich auch besonders gut zur Verwendung bei erhöhten Temperaturen.

Bei den bevorzugtesten Ausführungsformen der Erfindung umfaßt der Brennstoff eines oder mehrere der Metalle Silizium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium. Diese Elemente können unter Bildung von feuerfesten Oxiden oxidiert werden, während sie ausreichend Hitze freisetzen, um wenigstens ein oberflächliches Schmelzen aller üblichen Feuerfestmassen zu bewirken. Vorzugsweise haben die Brennstoffteilchen eine Durchschnittsgröße von weniger als $50\text{ }\mu\text{m}$ und vorzugsweise weniger als $15\text{ }\mu\text{m}$, eine maximale Abmessung von weniger als $100\text{ }\mu\text{m}$ und vorzugsweise weniger als $50\text{ }\mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche von mehr als $3000\text{ cm}^2/\text{g}$. Die Brennstoffteilchen werden somit leicht oxidiert, und dies begünstigt die Erzeugung einer hohen Temperatur im Bereich der exothermen Reaktion, was wiederum das Zusammenschweißen der Feuerfestmaterialien durch wenigstens oberflächliches Schmelzen begünstigt. Die geringe Größe dieser Brennstoffteilchen begünstigt auch ihre vollständige Verbrennung. Die Brennstoffteilchen finden sich demgemäß nicht in nichtoxidiertem Zustand in der gebildeten Masse, und dies erleichtert die Erzielung einer stärker isolierenden Masse, da die verwendeten Brennstoffteilchen im allgemeinen verhältnismäßig gute Wärmeleiter sind.

Die Erfindung erstreckt sich auch auf poröse feuerfeste Massen, die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten sind. Im folgenden werden verschiedenen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung anhand von Beispielen beschrieben.

Beispiel 1

Es mußte eine isolierende Innenwand in einem Crackofen in einer petrochemischen Anlage repariert werden, die verhältnismäßig schwerwiegenden Schaden erlitten hatte, und zwar ohne die Anlage abzuschalten. Die Wand bestand aus isolierenden Silico-Aluminiumoxidziegeln der folgenden Zusammensetzung: 47 % SiO_2 , 38 % Aluminiumoxid, 15 % Kalk. Die Ziegel hatten eine relative Schüttdichte von 0,77. Die Reparatur bestand in der Bildung einer Feuerfestmasse auf den beschädigten Teilen der Wand.

Um dies durchzuführen, wurde Sauerstoff auf diese Wand zusammen mit einem Gemisch von Feuerfestteilchen und fein zerteilten Teilchen von wenigstens einem Element, das zur Bildung eines feuerfesten Oxids befähigt ist, wenn es in exothermer Weise oxidiert wird, und von Hohlteilchen geschleudert. Bei dieser Ausführungsform der Erfindung waren diese Hohlteilchen Mikrokugeln aus Borsilikatglas mit einem Durchmesser von größenordnungsmäßig $25\text{ }\mu\text{m}$ bis $125\text{ }\mu\text{m}$ und einer scheinbaren Dichte von $0,19\text{ g/cm}^3$ (Schüttdichte der Mikrokugeln, gemessen gemäß ASTM D3101-72) und einer wirklichen Dichte von $0,35\text{ g/cm}^3$ (gemessen gemäß ASTM D2840-69). Die isolierende Wand befand sich bei einer Temperatur von 1000 bis 1250°C . Das Gemisch wurde in einer Menge von 20 kg/h in einem Strom von reinem Sauerstoff aufgesprüht. Das Gemisch hatte die folgende Zusammensetzung:

SiO_2 (gemahlen, dicht)	67 Gew.-%
Si	12 Gew.-%
Al	1 Gew.-%
Glasmikrokugeln	20 Gew.-%

Die Siliziumteilchen hatten einen durchschnittlichen Durchmesser von $10\text{ }\mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche von $5000\text{ cm}^2/\text{g}$. Die Aluminiumteilchen waren Flockenteilchen mit einer spezifischen Oberfläche von etwa $8000\text{ cm}^2/\text{g}$. Beim Aufsprühen dieses Gemisches auf die heiße Wand verbrannten die Silizium- und Aluminiumteilchen und setzten ausreichend Hitze frei, um wenigstens einen Teil der Oberfläche der feuerfesten Siliziumdioxidteilchen zu schmelzen, so daß sie örtlich unter Bildung der porösen feuerfesten Schweißmasse zusammengeschweißt wurden.

Diese feuerfesten Siliziumdioxidteilchen hatten einen Durchmesser von weniger als 2 mm mit einem Maximum von 30 bis 48 % mit 1 bis 2 mm und einem Maximum von 15 % mit weniger als $100\text{ }\mu\text{m}$.

Die auf der Oberfläche der Wand gebildete feuerfeste Masse hatte eine Gesamtporosität von etwa 70% und eine scheinbare Porosität, d. h. der Teil der Porosität aufgrund der offenen Poren, von etwa 38%. Die relative Schüttdichte dieser Masse war 1,03. Dies bedeutet, daß die Glasmikrokugeln oder auf jeden Fall das Gas, das sie enthielten, zahlreiche Poren bildeten, die gleichmäßig durch die gebildete feuerfeste Masse verteilt waren, und daß es somit möglich war, mit Erfolg die entstehende Porosität zu steuern. Wegen der hohen Porosität hatte die gebildete Masse Wärmeisolationseigenschaften, die verhältnismäßig nahe den Isolationseigenschaften der behandelten Wand waren, und die Reparatur hat somit die Eigenschaften der Wand bewahrt. Berücksichtigt man, daß diese feuerfeste Masse bei hoher Temperatur gebildet wurde und daß die Bindung zwischen den feuerfesten Teilchen eine Schweißbindung homogener Art ist; dann ist ersichtlich, daß sie sehr hohe Temperatur aushält. Die nachträgliche, d. h. die Deformation, die eine Probe erleidet, die 1300°C unterworfen wird, ist weniger als 1% (die obere zulässige Grenze ist 2%). Die gebildete Masse haftete perfekt an der behandelten Wand. Bei einer Abänderung dieses Beispiels wurde der Mengenanteil an Glasmikrokugeln im Gemisch variiert, wobei der Rest durch den Mengenanteil an Siliziumdioxidteilchen kompensiert wurde, und die relative Schüttdichte und die scheinbare Porosität der gebildeten Masse wurden gemessen. Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten (der Mengenanteil an Silizium und Aluminiumteilchen blieb identisch):

Gemisch Glasmikrokugeln	SiO ₂	gebildete feuerfeste Masse	
		relative Schüttdichte	offene Porosität
15 %	72 %	1,25	33 %
10 %	77 %	1,36	27 %
5 %	82 %	1,5	22 %

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß es möglich ist, die Porosität der gebildeten feuerfesten Masse mit dem Verfahren der Erfindung zu steuern.

Bei einer anderen Ausführungsform dieses Beispiels wurden Siliziumbrennstoffteilchen verwendet, die einen Durchschnittsdurchmesser der Größenordnung 6µm hatten, und mit 20% Glasmikrokugeln wurde eine feuerfeste Masse mit einer relativen Schüttdichte von 0,75 und einer offenen Porosität von 46% erhalten.

Bei einer noch anderen Ausführungsform dieses Beispiels wurden die Glasmikrokugeln durch Teilchen von verglasbarem Material gemäß GB-PS 2177082 ersetzt, wobei ebenfalls eine poröse feuerfeste Masse erhalten wurde.

Beispiel 2

Hier will man einen Teil der Oberfläche einer Innenwand des Gewölbes eines Koksofens isolieren, ohne die Anlage abzuschalten. Ziel dieser Operation ist der Schutz einer Metallstruktur, die hinter dieser Wand liegt und zu welcher kein Zugang ist, um sie direkt zu schützen. Diese Wand ist eine herkömmliche feuerfeste Wand aus mehr als 94,5% Siliziumdioxid mit einer scheinbaren Porosität von weniger als 22%. Das Verfahren war das gleiche wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß bei dieser Ausführungsform der Erfindung die Teilchen, die verwendet werden, wenigstens teilweise bei den Bedingungen der exothermen Reaktion in Gas überführt werden. Es sind dies Koksteilchen mit einem Durchmesser zwischen 0 und etwa 500µm. Die behandelte Oberfläche der feuerfesten Wand befindet sich bei einer Temperatur von 800 bis 1100°C. Das Gemisch wurde in einem Strom von reinem Sauerstoff aufgespritzt. Das Gemisch hatte die folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	67 Gew.-%
Si	12 Gew.-%
Al	1 Gew.-%
Koks	20 Gew.-%

Die Aluminiumbrennstoffteilchen und die gemahlene dichten SiO₂-Feuerfestteilchen haben die gleichen Merkmale wie in Beispiel 1. Die Siliziumbrennstoffteilchen hatten einen Durchschnittsdurchmesser von 6µm und eine spezifische Oberfläche von 5000cm²/g.

Die auf der Oberfläche der feuerfesten Wand gebildete feuerfeste Masse hatte eine scheinbare Porosität (aufgrund der offenen Poren) von etwa 44% und eine relative Schüttdichte von 1,17. Die Koksteilchen lieferten gasförmige Verbrennungsprodukte unter der Wirkung der durch die exotherme Reaktion freigesetzten Hitze, und dieses Gas erzeugte zahlreiche Poren, die gleichmäßig durch die gebildete feuerfeste Masse verteilt waren. Einige dieser Poren blieben geschlossen, wobei das Gas in der Masse eingeschlossen war, während ein verhältnismäßig hoher Mengenanteil der Poren offen war. Beim Verfahren gemäß der Erfindung ist es somit möglich, mit Erfolg eine gesteuerte Porosität zu erzeugen mit dem zusätzlichen günstigen Effekt, daß man die Vorteile der keramischen Schweißtechnik anwenden kann. Die gebildete Masse haftete gut an der behandelten Wand, und die Deformation, die eine auf 1500°C erhitze Probe erlitt, war weniger als 0,5%. Wegen ihrer hohen Porosität hatte die gebildete Masse sehr hohe Wärmeisolationseigenschaften. Als Ergebnis war die Außentemperatur der Gewölbewand in der behandelten Region merklich weniger hoch, und die Metallstruktur erfuhr somit ein geringes Risiko, die Verformungstemperatur des Metalls zu erreichen.

Bei einer anderen Ausführungsform dieses Beispiels wurden 20% SiC-Teilchen als Ersatz für die Koksteilchen verwendet. Diese Teilchen hatten einen Durchmesser von weniger als 125µm. Es wurde eine feuerfeste Masse erhalten, deren scheinbare Porosität etwa 42,5% und deren relative Schüttdichte 1,26 waren. Die Deformation, die eine auf 1500°C erhitze Probe erlitt, war weniger als 0,2%.

Beispiel 3

Eine isolierende feuerfeste Masse sollte auf der Oberfläche der Innenwand eines Glasschmelzofens gebildet werden, ohne die Anlage abzuschalten. Diese Wand war eine feuerfeste Wand aus Sillimanit. Das Verfahren war das gleiche wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß bei dieser Ausführungsform poröse feuerfeste Teilchen verwendet wurden, um Porosität in der erhaltenen Schweißmasse zu erzeugen. Dafür wurden poröse Siliziumdioxidteilchen benutzt, die durch Vermahlen von isolierenden porösen Silicaiegeln erhalten waren. Die relative Schüttdichte der isolierenden Ziegel betrug 0,95. Die Teilchen wurden gemahlen und gesiebt, so daß man einen Teilchengrößenbereich erhielt entsprechend dem Teilchengrößenbereich der nichtporösen SiO₂-Teilchen von Beispiel 1. Die behandelte Oberfläche der feuerfesten Sillimanitwand war bei einer Temperatur von etwa 800°C. Das Gemisch wurde in einem Strom von reinem Sauerstoff aufgeschleudert. Das Gemisch hatte die folgende Zusammensetzung:

poröses SiO ₂	87 Gew.-%
Si	12 Gew.-%
Al	1 Gew.-%

Die Aluminium- und Siliziumbrennstoffteilchen hatten die gleichen Merkmale wie in Beispiel 2. Die auf der Oberfläche der feuerfesten Wand gebildete feuerfeste Masse hatte eine scheinbare Porosität (aufgrund der offenen Poren) von etwa 38% und eine relative Schüttdichte von 1,30. Die porösen SiO₂-Teilchen hatten somit wieder eine poröse Masse hergestellt. Die gebildete Masse haftete gut an der behandelten Wand, und die Deformation, die eine auf 1300°C erhitzte Probe erlitt, war weniger als 0,5%. Wegen ihrer hohen Porosität hatte die gebildete Masse eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit. Ihre Leitfähigkeit bei 200°C war etwa 0,5 W · m⁻¹ · K⁻¹.

Bei einer anderen Ausführungsform dieses Beispiels wurden Glasmikrokugeln dem geschleuderten Gemisch zugesetzt. Diese Teilchen hatten die gleichen Merkmale wie die Glasmikrokugeln von Beispiel 1. Das Gemisch hatte die folgende Zusammensetzung:

poröses SiO ₂	77 Gew.-%
Si	12 Gew.-%
Al	1 Gew.-%
Glasmikrokugeln	10 Gew.-%

Die Aluminium- und Siliziumbrennstoffteilchen hatten die gleichen Merkmale wie in Beispiel 1. Es wurde eine feuerfeste Masse erhalten, deren scheinbare Porosität etwa 32% und deren relative Schüttdichte 1,24 war. Es wurde gefunden, daß man eine etwas weniger dichte Masse erhielt, die daher eine höhere Gesamtporosität hatte bei etwas geringerer scheinbarer Porosität, was bedeutet, daß ein höherer Mengenanteil der Poren geschlossen ist. Dies ist vorteilhaft für die Wärmeisolierung der feuerfesten Wand.

Bei weiteren alternativen Ausführungsformen wurden poröse feuerfeste Massen gemäß diesem Beispiel der Ausführungsform der Erfindung auf feuerfesten Wänden von Cordierit und von Schamotte gebildet, wobei ähnliche Ergebnisse erhalten wurden.

Beispiel 4

Ein Gemisch aus gemahlenen dichten SiO₂-Teilchen, aus Silizium- und Aluminiumbrennstoffteilchen und aus Teilchen eines aufschäumenden Materials wurde auf die Oberfläche einer feuerfesten Siliziumdioxidwand bei einer Temperatur von 800 bis 1100°C geschleudert. Bei diesem Beispiel bestand das aufschäumende Material aus trockenem hydratisierten Natriumsilikat (26 Gew.-% Wasser). Das Gemisch wurde in einem Strom von reinem Sauerstoff geschleudert. Es hatte die folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	72 Gew.-%
Si	12 Gew.-%
Al	1 Gew.-%
hydratisiertes Natriumsilikat	15 Gew.-%

Die Silizium- und Aluminiumteilchen hatten einen durchschnittlichen Durchmesser und eine spezifische Oberfläche gleich den in Beispiel 1 erwähnten. Die Teilchen aus aufschäumendem Material hatten eine Größe von größenordnungsmäßig 150 µm und wurden durch das Verfahren der Trocknung auf einem Träger erhalten, der sich in zyklischer Weise bewegt, wie dies in der GB-PS 2155852 beschrieben ist. Das Schleudern dieses Gemisches auf die heiße feuerfeste Wand ergab eine poröse und gut haftende feuerfeste Masse. Das aufschäumende Material bildete Poren in der Masse unter der Wirkung der Temperatur aus. Bei einer anderen Ausführungsform wurde eine ähnliche poröse feuerfeste Masse auf der Oberfläche einer feuerfesten Wand auf Aluminiumoxidbasis gebildet, indem das Natriumsilikat durch Natriumaluminat und das Siliziumdioxid durch Aluminiumoxid ersetzt wurden.