



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 04 B 43/00
C 04 B 21/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

642 037

⑳ Gesuchsnummer: 4341/78

㉔ Anmeldungsdatum: 21.04.1978

㉓ Priorität(en): 26.04.1977 DE 2718469

㉒ Patent erteilt: 30.03.1984

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 30.03.1984

㉑ Inhaber:
Otavi Minen AG, Frankfurt a.M. 18 (DE)

㉒ Erfinder:
Walter Ehlert, Frankfurt a.M. 50 (DE)
Joachim Middelman, Schellerten 2 (DE)

㉑ Vertreter:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤④ **Feuerfeste keramische Isoliersteine und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.**

⑤⑦ Zur Herstellung feuerfester keramischer Isoliersteine wird ein Gemenge aus Portlandzement, geblähtem Perlit, Sand eines magmatischen Feldspat und/oder Feldspatvertreter enthaltenden Gesteins und Wasser zu einem Rohling geformt, der anschliessend derart gebrannt wird, dass sich aus Perlitkörnern geschlossene Poren mit verglaster Aussenhaut bilden. Das Festigkeitsverhalten ist demjenigen von unter Verwendung von Tonerde-Schmelzzement hergestellten Steinen vergleichbar und bleibt zwischen 600 und 1100°C im wesentlichen erhalten. Zudem tritt nur eine geringe Schwindung, die kleiner als 1% ist, auf.

PATENTANSPRÜCHE

1. Feuerfeste keramische Isoliersteine, die überwiegend geschlossene Poren mit verglaster Aussenhaut aus geblähtem Perlit und ein Bindemittelgerüst aus Portlandzement aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass im Bindemittelgerüst Körner eines Feldspat und/oder Feldspatvertreter enthaltenden magmatischen Gesteins eingebettet sind.

2. Isoliersteine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Bindemittelgerüst Körner eines basischen magmatischen Gesteins eingebettet sind.

3. Isoliersteine nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesteinskörner aus Basalt und/oder Gabbro und/oder Phonolit bestehen.

4. Isoliersteine nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesteinskörner im Kornbereich hauptsächlich zwischen 0,1 und 4 mm liegen.

5. Isoliersteine nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffanteil der Gesteinskörner zwischen 30 und 80 Gew.-%, insbesondere zwischen 40 bis 60 Gew.-%, beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung der Isoliersteine nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemenge aus Portlandzement, geblähtem Perlit, Sand eines magmatischen Feldspat und/oder Feldspatvertreter enthaltenden Gesteins und Wasser zu einem Rohling geformt und durch hydraulische Erhärtung verfestigt wird, der anschliessend gebrannt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Gesteinssand Basalt und/oder Gabbro und/oder Phonolit verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesteinssand in Mengen von 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Gemenges, zugesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gesteinssand verwendet wird, der die folgende Kornverteilung aufweist:

Kornbereich (mm)	Anteil (Gew.-%)
2 bis 4	10 bis 30
1 bis 2	10 bis 30
0,5 bis 1	5 bis 20
0,25 bis 0,5	5 bis 20
0,125 bis 0,25	5 bis 20
0 bis 0,125	0 bis 20

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gesteinssand verwendet wird, der die folgende Kornverteilung aufweist:

Kornbereich (mm)	Anteil (Gew.-%)
2 bis 4	23
1 bis 2	23
0,5 bis 1	10
0,25 bis 0,5	10
0,125 bis 0,25	17
0 bis 0,125	17

Die Erfindung betrifft feuerfeste keramische Isoliersteine, die überwiegend geschlossene Poren mit verglaster Aussenhaut aus geblähtem Perlit und ein Bindemittelgerüst aus Portlandzement aufweisen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Bekannt ist, dass aus Portlandzementstein beim ersten Erhitzen auf Temperaturen über 1 000°C das freie und auch das chemisch gebundene Wasser ausgetrieben wird. Bei gleichmässiger Erhitzung verläuft dieser Vorgang jedoch nicht kontinuierlich, sondern der Zementstein verliert je nach Bindung des Wassers in bestimmten Temperaturbereichen mehr oder weniger Wasser. Die Übergänge sind fliessend, jedoch kann man annehmen, dass zwischen 100 und 200°C das freie und das physikalisch adsorbierte Wasser des Zementsteins, zwischen 400 und 600°C ein Teil des chemisch gebundenen Wassers und zwischen 800 und 900°C der Rest des chemisch gebundenen Wassers ausgetrieben wird. Aus dem Calciumhydroxid, das sich bei der Hydratation des Zements gebildet hat, entsteht bei der Erhitzung freies Calciumoxid, das beim Abkühlen in feuchter Atmosphäre mit erheblicher Volumenvergrösserung wieder in Calciumhydroxid übergeht. Die Volumenvergrösserung verursacht Rissbildung und Zermürbung des Zementsteins.

Bei Feuerbetonen auf Portlandzement-Basis versucht man, durch die Zugabe von Zusatzstoffen in Form mehlfeyner feuerfester Stoffe, sogenannter keramischer Stabilisatoren, das freiwerdende Calciumoxid bei hohen Temperaturen chemisch zu binden und damit die Rissbildung und Zermürbung des Zementsteins zu unterbinden. Als Stabilisatoren dienen z.B. feuerfeste Tone, Chromerze, Schamotte- und Ziegelmehl. Die Reaktionen zwischen dem Calciumoxid und dem Stabilisator beginnen in der Regel erst oberhalb 600°C und eine keramische Bindung setzt erst oberhalb 900°C ein.

Das Austreiben des Wassers aus dem Zementstein ist mit einer Schwindung von etwa 2,5% und einer erheblichen Festigkeitsminderung, insbesondere im Bereich zwischen 600 und 1 100°C verbunden. Durch die Zugabe der Stabilisatoren kann das Schwinden in Feuerbetonen zwar herabgesetzt und die Festigkeit vor der keramischen Bindung gesteigert werden. Dennoch werden die günstigen relativen Festigkeitswerte und geringen Schwindwerte, die sich bei der Verwendung von Tonerde-Schmelzzement bei Feuerbetonen einstellen, nicht erreicht.

In feuerfesten und hochfeuerfesten Betonen können sich beim Erhitzen das Schwinden des Zementsteins und die Ausdehnung des Zuschlagstoffes überlagern. Insofern kann die Schwindung neben der Wirkung des Zusatzstoffes auch durch den Kornaufbau bestimmter Zuschlagstoffe beeinflusst werden. Dies ist bei nur hitzebeständigen Betonen, deren Anwendungsgrenze unterhalb 1 100°C liegt, nicht möglich, weil deren Zuschlagstoffe, die z.B. Basalt oder expandierter Perlit sein können, bei hohen Temperaturen bereits Schmelzphasen bilden, die ihrerseits das Schwinden begünstigen und die Anwendungsgrenze herabsetzen. Wegen der genannten Eigenschaften darf daher das erste Erhitzen bei Feuerbetonen trotz Stabilisatoren nur unter besonderen Vorkehrungen erfolgen, um Schäden der Zustellung zu vermeiden.

Die Erkenntnisse auf dem Gebiet des Feuerbetons lassen sich nicht ohne weiteres auf feuerfeste keramische Isoliersteine der eingangs erwähnten Art übertragen. Denn bei den geformten Isoliersteinen, die häufig in grünem Zustand in das Offenmauerwerk eingebaut werden, kommt es darauf an, dass die erforderliche Festigkeit der Steine auch im Bereich zwischen 600 und 1 100°C gewährleistet ist und keine Schwindung beim Erhitzen auftritt, da andernfalls die Statik und Masshaltigkeit des Mauerwerks unkontrollierbar wird. Steine nach dem Hauptpatent 605 457, die ein aus Portland-

zement bestehendes Bindemittelgerüst besitzen, weisen das sehr hohe Schwindmass und den sehr hohen Festigkeits-schwind des reinen Portlandzementsteins nicht auf.

Offenbar wirkt in diesen Steinen der geblähte Perlitgrus in mehlfeiner Form oder aber das grobe Perlitkorn weitgehend stabilisierend, und der Rest des freien Calciumoxids verändert beim Hydratisieren das Gefüge des Steins nicht derart, dass es zermürbt wird. Dennoch erreichen die Isoliersteine auf Portlandzement-Basis nicht die niedrigen Schwindmasse und hohen Festigkeiten beim Erhitzen wie Isoliersteine auf Tonerde-Schmelzzement-Basis. Aufgabe der Erfindung ist daher, feuerfeste keramische Isoliersteine, die überwiegend geschlossene Poren mit verglasten Aussenhaut aus geblähtem Perlit und ein Bindemittelgerüst aus Portlandzement aufweisen, wobei die Aussenhaut beim Erhitzen aus einem geblähten Perlitkorn entstanden ist, zur Verfügung zu stellen, in denen das Calciumoxid beim Erhitzen vollständig chemisch gebunden wird, deren Schwindwerte und deren Festigkeitsverhalten den Werten der Isoliersteine mit einem Bindemittelgerüst aus Tonerde-Schmelzzement entsprechen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass im Bindemittelgerüst Körner eines Feldspat und/oder Feldspatvertreter enthaltenden magmatischen Gesteins eingebettet sind. Zweckmässig werden Körner eines basischen magmatischen Gesteins verwendet. Besonders vorteilhaft ist, wenn die Gesteinskörner aus Basalt, Gabbro oder Phonolit bestehen und im Kornbereich hauptsächlich zwischen 0,1 und 4 mm liegen und deren Feststoffanteil zwischen 30 und 80 Gew.-%, insbesondere zwischen 40 und 60 Gew.-%, beträgt.

Es hat sich in überraschender Weise gezeigt, dass in den erfindungsgemässen Steinen nach dem Erhitzen kein freies Calciumoxid mehr vorhanden ist, die Schwindung nach dem Erhitzen maximal nur etwa 0,8 bis 1,0% beträgt und die Festigkeit beim Erhitzen kein ausgeprägtes Minimum durchläuft. Wahrscheinlich finden bereits Festkörperreaktionen zwischen den Gesteinskörnern und dem freien Calciumoxid im Temperaturbereich zwischen 600 und 1 100°C statt, wobei das freie Calciumoxid gebunden und eine Schwindung verhindert wird sowie eine Bindung erfolgt, die die Festigkeit stabilisiert. Diese Vorgänge spielen sich in einem Bereich ab, in dem eine Entstehung der verglasten Porenaussenhaut noch nicht festgestellt wird. Insofern ist es auch möglich, die ungebraunten Steine zu Isolierzwecken im Temperaturbereich unterhalb 1 200°C zu verwenden. Offenbar wird der synergetische Effekt, nämlich die Stabilisierung der Festigkeit, Verhinderung der Schwindung und Bindung des freien Calciumoxids durch die Wechselwirkung zwischen den Gesteinskörnern und den Perlitkörnern bewirkt. Dabei ist bemerkenswert, dass die Anwendungsgrenze der Feuerleichtsteine nicht beeinträchtigt wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung feuerfester keramischer Isoliersteine zeichnet sich dadurch aus, dass ein Gemenge aus Portlandzement, geblähtem Perlit, Sand eines magmatischen Feldspat und/oder Feldspatvertreter enthaltenden Gesteins und Wasser zu einem Rohling geformt und durch hydraulische Erhärtung verfestigt wird, der anschliessend gebrannt wird. Hierbei bilden sich aus Perlitkörnern geschlossene Poren mit verglasten Aussenhaut. Vorteilhaft ist, wenn ein Gesteinssand aus Basalt und/oder Gabbro und/oder Phonolit in Mengen von 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Gemenges, zugesetzt wird und der Gesteinssand die folgende Kornverteilung aufweist:

Kornbereich (mm)	Anteil (Gew.-%)
2 bis 4	10 bis 30
1 bis 2	10 bis 30
0,5 bis 1	5 bis 20
0,25 bis 0,5	5 bis 20
0,125 bis 0,25	5 bis 20
0 bis 0,125	0 bis 20

10 Besonders günstig ist eine Kornverteilung wie folgt:

Kornbereich (mm)	Anteil (Gew.-%)
2 bis 4	23
1 bis 2	23
0,5 bis 1	10
0,25 bis 0,5	10
0,125 bis 0,25	17
0 bis 0,125	17

20 Vergleichsversuche haben ergeben, dass das Festigkeitsverhalten der erfindungsgemässen Steine denen gleicht, die unter Verwendung von Tonerde-Schmelzzement hergestellt sind. Das freie Calciumoxid wird beim Erhitzen vollständig chemisch gebunden. Eine beachtliche Schwindung tritt nicht auf. Die Festigkeit der Steine bleibt auch im kritischen Temperaturbereich zwischen 600 und 1 100°C im wesentlichen erhalten.

Die Kombination des bei niedrigen Temperaturen schmelzenden Perlits mit einem Bindemittel und die Verwendung einer weiteren niedrig schmelzenden Komponente wie z.B. Basalt- oder Gabbrosand mit beachtlichen Anteilen im Grobkornbereich liegt nicht nahe, und die erzielten Erfolge sind insofern überraschend, als sich gezeigt hat, dass das Zusetzen von nur feinemehligen Stabilisatoren nicht zum gewünschten Ergebnis führt. Die groben Fraktionen des Gesteinssandes binden offenbar erhebliche Freikalkmengen und stabilisieren darüber hinaus die Festigkeit.

Anhand des folgenden Beispiels wird die Erfindung näher 40 erläutert:

Eine Mischung, bestehend aus 160 kg Basaltsand, 110 kg geblähtem Perlit (Kornbereich 0 bis 3 mm, Litengewicht 70 gr/L) und 160 kg Portlandzement 450 F, wird in einem Freifallmischer zunächst trocken innig gemischt. Anschliessend werden 160 l Wasser hinzugegeben und drei Minuten weitergemischt. Die feuchte Masse wird dann in Formen einer Vibrationspresse gefüllt. Nach kurzem Rütteln unter mässigem Druck lassen sich die Rohlinge leicht entformen und transportieren. Der keramische Brand erfolgt nach einer 24stündigen Härtung der Rohlinge. Die Prüfung der Steine ergab die folgenden Ergebnisse:

Raumgewicht	0,8 g/cm ³
Porosität	74 %
55 Kaltdruckfestigkeit	17 kp/cm ²
Anwendungsgrenze (ASTM)	1260 °C
Schwindung bei 1 200°C (DIN 51 066)	0,9 %

Die Zusatzstoffmenge und der Kornaufbau des Gesteinssandes richten sich nach der Portlandzementsorte bzw. nach der Menge des beim Erhitzen auftretenden freien Calciumoxids und der Neigung des Bindemittelgerüsts, beim Erhitzen zu schwinden. Insofern stellen die obigen Angaben Bereiche dar, die sich als günstig erwiesen haben.