



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 042 742 A1** 2006.03.23

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 042 742.9**

(22) Anmeldetag: **03.09.2004**

(43) Offenlegungstag: **23.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C04B 35/043** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Refractory Intellectual Property GmbH & Co. KG,
Wien, AT**

(74) Vertreter:

Becker und Kollegen, 40878 Ratingen

(72) Erfinder:

**Buchberger, Bernd, Trofaiach, AT; Geith, Martin,
Knittelfeld, AT; Harmuth, Harald, Leoben, AT;
Majcenovic, Christian, Judendorf-Straßengel, AT**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 43 36 269 C2

DE 24 52 472 C3

DE 195 48 589 A1

DE 100 10 918 A1

US 33 60 387

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Gebrannter feuerfester keramischer Formkörper**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen gebrannten feuerfesten keramischen Formkörper mit folgenden Merkmalen:

a) einem Gehalt an MgO über 62 Gew.-%,

b) einem Gesamt-Gehalt an CaO und SiO₂ kleiner 15 Gew.-%, wobei

c1) das Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,27 beträgt und

c2) als silikatische Nebenphase ein Forsteritmischkristall [(Mg,Ca)₂SiO₄] auftritt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen gebrannten feuerfesten keramischen Formkörper, beispielsweise in Form eines Steins oder konfektioniert in Sonderformaten, wie sogenannten „Topfsteinen“. Derartige Topfsteine werden beispielsweise in Regenerator-Gitterungen von Glaswannenöfen eingesetzt. Weitere Anwendungsbereiche sind beispielhaft: Auskleidung von Schachttöfen in der Kalkindustrie, Gefäße zum Aufschmelzen oder Behandeln von metallurgischen Schmelzen.

[0002] Die Anforderungen an das Feuerfestmaterial steigen ständig. Es wird unter anderem eine Temperaturbeständigkeit über 1.500°C, teilweise auch über 1.600°C verlangt. Die feuerfesten Formteile sollen darüber hinaus möglichst beständig gegenüber Angriffen aus der Gasphase oder der Schmelze sein. Hier ist insbesondere ein Angriff durch SO₂ beziehungsweise durch Sulfate sowie ein Angriff von Alkalien, insbesondere von Natrium und Kalium sowie deren Verbindungen, zu nennen. Als zusätzliche Anforderungen können eine gute Temperaturwechselbeständigkeit beziehungsweise Thermoschockbeständigkeit dazukommen.

Stand der Technik

[0003] Zum Stand der Technik gehört die DE 37 20 460 C2. Sie beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines gebrannten feuerfesten Magnesiasteins mit forsteritischer Matrix und geringer Porosität auf der Grundlage von Sintermagnesit und fein verteiltem Zirkon (Zirkoniumsilikat – ZrSiO₄-).

[0004] Diese Steine haben sich grundsätzlich bewährt, ihre Heißfestigkeit und Korrosionsresistenz sowie die Beständigkeit bei Temperaturwechseln und Thermoschocks ist teilweise aber unzureichend.

[0005] Sogenannte Spinellsteine auf Basis von MgAl₂O₄ haben sich nur teilweise durchgesetzt, insbesondere aufgrund hoher Rohstoffkosten und Problemen bei der Herstellung. Derartige Spinellprodukte bereiten Schwierigkeiten bei der Sinterung. Hieraus resultieren unzureichende Festigkeiten.

[0006] Um die genannten Anforderungen zu erfüllen, sind Magnesiasteine bekannt, also Steine auf Basis MgO, mit einem CaO/SiO₂-Masse-Verhältnis (nachstehend C/S-Verhältnis genannt) unter 0,93. Das C/S-Verhältnis von 0,93 entspricht dem stöchiometrischen Monticellit – CaMgSiO₄-. Diese Steine erfüllen häufig nicht die an ihre Korrosionsresistenz und Sulfatbeständigkeit gestellten Anforderungen. Der sogenannte „invariante Punkt“, das ist die Temperatur, bei der im Zuge des Aufheizens die erste Schmelze entsteht, ist mit maximal 1.502°C häufig unzureichend. Zur Definition „invarianter Punkt“ siehe: Refractories Handbook, ISBN 4-925133-01-2, Japan, 1998, Seite 54.

Aufgabenstellung

[0007] Der Erfindung liegt insoweit die Aufgabe zugrunde, einen feuerfesten keramischen Formkörper anzubieten, der die eingangs genannten Kriterien in vorteilhafter Weise sämtlich oder zumindest größtenteils erfüllt.

[0008] Ausgangspunkt der Erfindung ist ein gebrannter feuerfester keramischer Körper auf Basis Magnesia (MgO). MgO bildet die Voraussetzung für eine hohe Feuerfestigkeit und Resistenz gegenüber chemischen/metallurgischen Angriffen. Für gebrannte Feuerfestprodukte verwendete Magnesia enthält in Abhängigkeit von der Menge der Fremdoxide, insbesondere CaO, SiO₂ und Fe₂O₃ unterschiedliche MgO-Gehalte. Eisenreiche Sorten weisen oft > 91 Gew.-% MgO auf, eisenarme Sorten oft > 95 Gew.-% MgO. Es existieren auch Sorten mit > 99 Gew.-% MgO. Insbesondere kann SiO₂ neben MgO als weitere Versatzkomponenten bei der Herstellung der Formkörper eingebracht werden, beispielsweise über einen Anteil an Quarzsand oder Quarzglas.

[0009] Die Erfindung hat erkannt, dass gebrannte feuerfeste keramische Formkörper mit den gewünschten vorteilhaften Eigenschaften dann erhalten werden, wenn das Produkt folgende Merkmale aufweist:

- einen Gehalt an MgO über 62 Gew.-%, wobei Anteile > 75 Gew.-%, ≥ 80 Gew.-%, ≥ 85 Gew.-% bishin zu ≥ 90 Gew.-% durchaus vorteilhaft sein können,
- einen Gehalt an CaO und SiO₂ < 15 Gew.-%, wobei dieser Anteil auch ≤ 14, ≤ 10, ≤ 8 oder ≤ 7 Gew.-% sein kann, wobei
- das C/S-Verhältnis < 0,27 beträgt und
- als silikatische Nebenphase ein Forsteritmischkristall [(Mg, Ca)₂SiO₄] auftritt.

[0010] Ein solcher Formkörper kann je nach Zusammensetzung einen Invarianten Punkt über 1.500°C aufweisen.

[0011] Die Erfindung hat erkannt, dass sich der invariante Punkt durch eine Abstimmung der einzelnen Versatzkomponenten beziehungsweise der entsprechenden Phasen im gebrannten Produkt unter Berücksichtigung des C/S-Verhältnisses und der Bedingung eines Anteils an Forsteritmischkristall auf Temperaturen bis zu 1.800°C und darüber steigern lässt, insbesondere, wenn keine weiteren silikatischen Phasen vorhanden sind.

[0012] Wie ausgeführt ist das Grundsystem des genannten Produktes das System CaO-MgO-SiO₂. Der Masseanteil dieser Oxide beträgt nach verschiedenen Ausführungsformen > 77, > 80, > 85, > 90, > 99 Prozent. Der Stand der Technik sieht beispielsweise für sulfatbeständige Produkte vor, das C/S-Verhältnis < 0,93 einzustellen, da dann die Phase Forsterit auftritt, die besonders sulfatbeständig ist. Üblicherweise liegt dann jedoch noch Monticellit vor. Der invariante Punkt beträgt dabei 1.502°C. Monticellit reduziert die Sulfatbeständigkeit. Gleichzeitig wird die Zugabe weiterer Versatzkomponenten praktisch ausgeschlossen, da dies nach bisherigen Erkenntnissen zu einer weiteren Absenkung des invarianten Punktes führt. Beispielsweise ein Zusatz von Al₂O₃ bei einem solchen Produkt würde etwa eine Absenkung des invarianten Punktes auf ca. 1.425°C bewirken.

[0013] Bei dem genannten C/S-Verhältnis unter 0,27 gelingt es, den Monticellit im Forsterit zu lösen, wodurch der genannte Forsteritmischkristall entsteht. Aus den vorstehend genannten Gründen ist es vorteilhaft, das C/S-Verhältnis so einzustellen, dass der Monticellitgehalt so gering wie möglich ist, vorzugsweise 0.

[0014] Solange neben Forsterit noch Monticellit im Gefüge vorliegt, beträgt der invariante Punkt im System Periklas-Forsterit-Monticellit 1502°C, und zwar selbst bei sehr geringen Anteilen an freiem Monticellit. Der invariante Punkt kann durch Vermeidung von freiem Monticellit deutlich erhöht werden, bei gleichzeitiger Herabsetzung des C/S-Verhältnisses im genannten Umfang.

[0015] Das C/S-Verhältnis kann < 0,2 betragen. In vielen Fällen ist ein C/S-Verhältnis von 0,05 bis 0,15 die Grundlage, durch eine entsprechende Produktzusammensetzung eine Kombination hoher Heißfestigkeit mit hoher Korrosionsresistenz gegenüber Sulfaten und guter Thermoschockbeständigkeit zu erreichen. Während die ersten beiden Eigenschaften vorwiegend durch den Forsteritmischkristall gewährleistet werden, kann die letztgenannte Eigenschaft z.B. durch einen körnigen Korundzusatz zum Versatz erzielt werden. Ein C/S-Verhältnis von 0,11 ± 0,02 hat sich insoweit als günstig erwiesen, als eine gewisse Symbiose hinsichtlich der eingangs genannten Kriterien beobachtet wurde.

[0016] Bei einem gebrannten feuerfesten keramischen Formkörper mit einem Gesamtgehalt an MgO, CaO und SiO₂ > 98 Gew.-%, dem genannten C/S-Verhältnis von etwa 0,11 oder darunter konnte ein invarianter Punkt deutlich oberhalb der geforderten 1.500°C-Grenze festgestellt werden, bishin zu Werten über 1.800°C.

[0017] Je geringer das C/S-Verhältnis, umso höher der Invariante Punkt im System MgO-CaO-SiO₂.

[0018] Der CaO-Gehalt lässt sich auf auf ≤ 2,5, ≤ 1,5 oder ≤ 1,0 Gew.-% begrenzen. Der SiO₂-Gehalt kann ≤ 12, ≤ 10, ≤ 8 oder ≤ 5 Gew.-% betragen.

[0019] Ohne weiteres erlaubt es die Erfindung, andere Versatzkomponenten zuzumischen, die in der Lage sind, dem gebrannten Produkt die gewünschten Eigenschaften zu verleihen. Hierzu gehört Al₂O₃. Dieses kann beispielsweise in Form von kalzinierter Tonerde, Sintertonerde oder Schmelzkorund dem Versatz zugegeben werden. Die Verwendung von kalzinierter Tonerde oder anderer feinkörniger Tonerdeträger führt zu einer Spinellbindung neben der silikatischen Bindung, wodurch die Sulfatbeständigkeit begünstigt wird. Der Al₂O₃-Anteil beträgt beispielsweise 1–10 Gew.-%.

[0020] Die Al₂O₃-Komponente kann auch als Spinell (MgAl₂O₄) im Versatz vorhanden sein. Der Versatz kann weitere Spinelle, beispielsweise Hercynit, Galaxit, Jacobsit einzeln oder in Kombination beziehungsweise als Mischspinelle enthalten.

[0021] Der erfindungsgemäße Versatz und die daraus hergestellten Produkte sind im Wesentlichen Cr₂O₃-frei, das heißt, der Cr₂O₃-Gehalt liegt < 1, besser < 0,5 Gew.-%. Das ist durch den Einsatzzweck des Produktes bedingt. Das Produkt soll sulfatresistent sein und ist häufig dem Angriff von Alkali- oder Erdalkalisulfaten ausgesetzt. Bei ausreichend oxidierenden Verhältnissen kommt es in Gegenwart von Cr₂O₃-haltigen Verbindungen, insbesondere in Gegenwart von Chromitspinellen, zur Bildung von Alkali- bzw. Erdalkalichromsulfaten. Diese enthalten sechswertiges Chrom und sind demzufolge toxisch. Es sind daher chromfreie Produkte wünschenswert.

[0022] Erfindungsgemäß geht es darum, die Zusammensetzung der Silikatphase gezielt so einzustellen, dass das Produkt die gewünschten Eigenschaften wie Heißfestigkeit und Sulfatresistenz ermöglicht. Dazu trägt auch die Auswahl des genannten C/S-Verhältnisses bei.

[0023] Alternativ oder kumulativ können weitere feuerfeste Komponenten im Versatz enthalten sein, beispielsweise auf Basis ZrO_2 in mindestens einer der folgende Formen: Baddeleyit, stabilisiertes oder teilstabilisiertes ZrO_2 , $ZrSiO_4$. Diese Zr-Komponente begünstigt insbesondere die Thermoschockbeständigkeit. Der ZrO_2 -Gehalt kann insbesondere 7–13 Gew.-% betragen.

[0024] MgO kann als MgO-Sinter eingebracht werden, beispielsweise in einer Kornfraktion < 5 mm, wobei ein sogenannter „Mehlanteil“ (Hauptanteil $< 100 \mu m$) die Eigenschaften insgesamt verbessern kann.

[0025] Das System CaO-MgO-SiO₂-Fe₂O₃ verhält sich weitestgehend analog zum System CaO-MgO-SiO₂, soweit davon auszugehen ist, dass sich das Eisen vor Erreichen des invarianten Punktes in MgO löst. Dies kann durch Abstimmung des Eisengehaltes und des C/S-Verhältnisses erzielt werden. Es lassen sich so Produkte herstellen, bei denen ein Eisengehalt von 2 Masseprozent bei einem C/S-Verhältnis $< 0,25$ keine weitere Senkung des invarianten Punktes gegenüber einem eisenfreien System bewirkt.

[0026] Der Formkörper lässt sich wie folgt herstellen:
Die Rohstoffe (Versatzkomponenten) werden unter Zugabe eines Bindemittels, beispielsweise einer Ligninsulfonatlösung (alternativ: Detrin, Melasse oder ein Sulfat wie Magnesiumsulfat), gemischt. Anschließend werden Formkörper in bekannter Weise auf einer Presse aus der Versatzmischung geformt und anschließend bei Temperaturen von zumeist über $1.500^\circ C$ gebrannt. Die Brenntemperatur wird allgemein $< 1676^\circ C$ betragen und typisch im Bereich $1530\text{--}1660^\circ C$ liegen.

Ausführungsbeispiel

[0027] Beispielhaft werden folgende Formkörper folgender Zusammensetzung genannt:
Formkörper wie vor mit einem Gesamtgehalt an MgO, CaO und SiO₂ größer 99 Gew.-%.

[0028] Formkörper mit einem Gesamtgehalt MgO, CaO, SiO₂, Al₂O₃, MnO, ZrO₂ > 98 %.

[0029] Formkörper mit einem Gesamtgehalt MgO, CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO > 98 Masse-% und einem C/S-Verhältnis $< 0,19$.

[0030] Formkörper mit einem Gesamtgehalt MgO, CaO, MnO, SiO₂, Fe₂O₃ > 98 Masse-%.

[0031] Formkörper mit einem Gesamtgehalt MgO, CaO, SiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, MnO > 98 Masse-% und einem C/S-Verhältnis $< 0,25$.

[0032] Formkörper wie vor, mit
a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO und SiO₂ $> 98,0$ Gew.%,
b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,20,
c) einem invarianten Punkt über $1.600^\circ C$.

[0033] Formkörper wie vor, mit
a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO und SiO₂ $> 98,0$ Gew.%,
b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,13,
c) einem invarianten Punkt über $1.700^\circ C$.

[0034] Formkörper wie vor, mit
a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO und SiO₂ $> 98,0$ Gew.%,
b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,05,
c) einem invarianten Punkt über $1.800^\circ C$.

[0035] Formkörper wie vor, mit
a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und Al₂O₃ $> 98,0$ Gew.%,
b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,20.

[0036] Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und Al₂O₃ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,12,
- c) einem invarianten Punkt über 1.600°C.

[0037] Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und Al₂O₃ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,05,
- c) einem invarianten Punkt über 1.650°C.

[0038] Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und Al₂O₃ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,01,
- c) einem invarianten Punkt über 1.700°C.

[0039] Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und ZrO₂ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,16,
- c) einem invarianten Punkt über 1.600°C.

[0040] Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und ZrO₂ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,05,
- c) einem invarianten Punkt über 1.700°C.

[0041] Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und Fe₂O₃ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,10,
- c) einem invarianten Punkt über 1.600°C.

[0042] Formkörper wie vor, mit

- a) einem Gesamt-Gehalt an MgO, CaO, SiO₂ und Fe₂O₃ > 98,0 Gew.%,
- b) einem Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,02,
- c) einem invarianten Punkt über 1.700°C.

[0043] Formkörper wie vor, hergestellt aus einem Versatz, der MgO-Sinter enthält. Das MgO kann im gebrannten Produkt teilweise als freies MgO vorliegen.

[0044] Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Merkmalen der Unteransprüche sowie den sonstigen Anmeldungsunterlagen.

[0045] Die Erfindung wird nachstehend anhand von fünf Beispielen näher erläutert.

[0046] In der zugehörigen Tabelle sind die fünf Beispiele mit ihrem jeweiligen Versatz (Rohstoffkomponenten) und ihrer Oxidanalyse angegeben. Die Tabelle enthält auch das jeweilige C/S-Verhältnis sowie die zugehörige Brenntemperatur.

[0047] Die Tabelle zeigt, dass der Formkörper gemäß Beispiel 1 die höchste Brenntemperatur aufweist. Das liegt daran, dass bei diesem Versatz auch der höchste invariante Punkt aller Beispiele auftritt. Der Versatz besteht ausschließlich aus MgO-Sinter und Quarzsand. Der Anteil an MgO beträgt über 92 Gew.-%, der an SiO₂ + CaO < 8 Gew.-%.

[0048] Die Temperatur, bei der die erste Schmelze gebildet wird, ist bei den Beispielen, die einen Zusatz an Al₂O₃ beziehungsweise ZrO₂ enthalten, etwas geringer. Dafür ist beispielsweise die Sulfatbeständigkeit beim Formkörper gemäß Beispiel 2 besonders hoch, während die Beispiele 3 und 5 sich durch eine überdurchschnittliche Thermoschockbeständigkeit auszeichnen.

[0049] Die dargestellten Beispiele können durch Wahl des C/S-Verhältnisses, des verwendeten MgO sowie Varianten weiterer Komponenten verändert werden. Monticellit liegt im gebrannten Produkt nicht vor. Die einzige silikatische Phase besteht aus Forsteritmischkristall.

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
MgO-Sinter ($< 5 \text{ mm}$)	93,5	89	86	83	78,5
Quarzsand ($< 100 \text{ }\mu\text{m}$)	6,5	6	6		
kalzinierte Tonerde $< 250 \text{ }\mu\text{m}$		5	3		
Schmelzkorund ($< 1 \text{ mm}$)			5		5
Zirkonsand $< 250 \text{ }\mu\text{m}$				17	16,5
Fe ₂ O ₃	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
Al ₂ O ₃	0,0	5,0	8,0	0,0	5,0
SiO ₂	6,7	6,2	6,1	5,8	5,6
CaO	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6
MgO	92,1	87,7	84,7	81,8	77,3
ZrO ₂				11,3	10,9
Rest	0,00	0,02	0,02	0,06	0,07
C/S-Verhältnis	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11
Brenntempera- tur °C	1650	1590	1610	1610	1610

Patentansprüche

1. Gebrannter feuerfester keramischer Formkörper mit folgenden Merkmalen:
 - a) einem Gehalt an MgO über 62 Gew.%,
 - b) einem Gesamt-Gehalt an CaO und SiO₂ kleiner 15 Gew.%, wobei
 - c1) das Verhältnis CaO/SiO₂ kleiner 0,27 beträgt und
 - c2) als silikatische Nebenphase ein Forsteritmischkristall [(Mg, Ca)₂SiO₄] auftritt.
2. Formkörper nach Anspruch 1 mit einem Gesamtgehalt an MgO, CaO und SiO₂ größer 80 Masse-%.
3. Formkörper nach Anspruch 1, mit einem Anteil an freiem MgO (Periklas).
4. Formkörper nach Anspruch 1, der frei von Monticellit ist.
5. Formkörper nach Anspruch 1, der neben dem Forsteritmischkristall keine weiteren silikatischen Nebenphasen aufweist.
6. Formkörper nach Anspruch 1, hergestellt aus einem Versatz, der MgO-Sinter enthält.
7. Formkörper nach Anspruch 1, hergestellt aus einem Versatz, der Cr₂O₃ in Anteilen $< 0,5 \text{ Gew.-%}$ enthält.
8. Formkörper nach Anspruch 1, hergestellt aus einem Versatz, der ZrO₂ in mindestens einer der folgenden Formen enthält: Baddeleyit, stabilisiertes oder teilstabilisiertes ZrO₂, ZrSiO₄.
9. Formkörper nach Anspruch 1, hergestellt aus einem Versatz, der mindestens einen der folgenden Spinelle enthält oder bei dem mindestens einer der folgenden Spinelle beim Brand gebildet wurde: stöchiometrischer MgO-Al₂O₃-Spinell, unstöchiometrischer MgO-Al₂O₃-Spinell, Hercynit, Galaxit oder Mischspinelle daraus.
10. Formkörper nach Anspruch 1, hergestellt aus einem Versatz, der Al₂O₃ in mindestens einer der folgen-

den Formen enthält: kalzinierte Tonerde, Sintertonerde, Schmelzkorund.

11. Formkörper nach Anspruch 1, hergestellt aus einem Versatz, der SiO_2 in mindestens einer der folgenden Formen enthält: Quarzsand, reaktive Kieselsäure.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen