



(10) **DE 11 2009 000 724 T5** 2011.07.28

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2009/119683**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2009 000 724.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2009/055991**
(86) PCT-Anmeldetag: **25.03.2009**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **01.10.2009**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **28.07.2011**

(51) Int Cl.: **C04B 35/00** (2006.01)
B22D 11/10 (2006.01)
B22D 41/32 (2006.01)
C22C 21/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2008-077599 **25.03.2008** **JP**

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675, München, DE

(71) Anmelder:
**Krosakiharima Corp., Fukuoka, Kitakyushu-shi,
JP**

(72) Erfinder:
**Shin, Yasuaki, Fukuoka, JP; Ito, Kazuo, Aichi, JP;
Ichimaru, Michihiko, Aichi, JP; Wakita, Tamotsu,
Fukuoka, JP; Asai, Masamichi, Fukuoka, JP**

(54) Bezeichnung: **Ziegelsteinplatte und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Ziegelsteinplatte, die erhalten wird durch:

Hinzufügen eines organischen Bindemittels zu einer feuerfesten Rohmaterialmischung, die 0,5 bis 20 Masse-% Aluminium und/oder Aluminiumlegierung enthält;

Kneten der Mischung mit dem organischen Bindemittel;

Formen der gekneteten Mischung in einen Formkörper; und Wärmebehandeln des Formkörpers bei einer Temperatur von 400 bis 1000°C,

wobei die Ziegelsteinplatte erhalten wird, ohne dass sie nach der Wärmebehandlung mit einem kohlenstoffhaltigen flüssigen Material wie Teer oder Pech imprägniert wird, und wobei die Ziegelsteinplatte eine Druckfestigkeit von mindestens 180 MPa und eine Gewichtserhöhungsrate von 1% oder weniger aufweist, gemessen in einem Hydratisierungstest unter Verwendung eines Autoklaven.

Beschreibung

Technischer Bereich

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Ziegelsteinplatte zur Verwendung in einer Schieberverschlussvorrichtung und in anderen Vorrichtungen zum Steuern einer Durchflussrate von Metallschmelze in der Eisen- und Stahlindustrie, usw. und ein Verfahren zum Herstellen der Ziegelsteinplatte.

Hintergrundtechnik

[0002] Eine feuerfeste Ziegelsteinplatte wird in einer Schieberverschlussvorrichtung zum Steuern einer Durchflussrate von Metallschmelze verwendet. Die Ziegelsteinplatte wird normalerweise aus einem Material auf Aluminiumoxid-Kohlenstoff-Basis hergestellt und gemäß einem Verfahren zu ihrer Herstellung grob in ein ungebranntes Produkt und ein gebranntes Produkt klassifiziert. Im Allgemeinen wird das ungebrannte Produkt durch Ausführen einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 100 bis 300°C nach einem Formungsprozess hergestellt. Das gebrannte Produkt wird durch Ausführen eines Brennprozesses bei einer hohen Temperatur von 1000°C oder mehr und Ausführen einer Imprägnierungsbehandlung mit Pech, Teer oder einem ähnlichen Material nach dem Brennprozess hergestellt.

[0003] Bei den vorstehend erwähnten Ziegelsteinplatten tritt jedoch das Problem auf, dass sie während des Gebrauchs Rauch und beißende Gerüche erzeugen. Dies ist der Fall, weil das ungebrannte Produkt ein Zersetzungsgas eines als Bindemittel verwendeten Phenolharzes erzeugt und das gebrannte Produkt ein Zersetzungsgas von als Imprägniermittel verwendetem Teer oder einem ähnlichen Material erzeugt.

[0004] Daher wurde als Ziegelsteinplatte, die weniger Zersetzungsgas erzeugt, ein sogenanntes weichgebranntes Produkt untersucht, das durch Ausführen einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 400 bis 1000°C hergestellt werden soll, d. h. bei einer Temperatur zwischen den vorstehend erwähnten Temperaturen.

[0005] Beispielsweise ist im folgenden Patentdokument 1 ein Herstellungsverfahren beschrieben, das das Kneten und Formen einer Mischung aus einem feuerfesten Rohmaterial, einem Harz auf Phenolbasis und einem Aluminiumpulver, das aus zerstäubten sphärischen Partikeln besteht, um einen Formkörper zu erhalten, und eine anschließende Wärmebehandlung des Formkörpers bei einer Temperatur von 550 bis 650°C aufweist. Im Patentdokument 1 ist folgendes beschrieben. Wenn die Erwärmungstemperatur niedriger ist als 550°C, wird die Oxidationsbeständigkeit des Harzes auf Phenolbasis unzureichend und wird ein Zersetzungsgas des Harzes auf Phenolbasis erzeugt, so dass während des Gebrauchs ein Geruch entsteht. Wenn die Wärmebehandlungstemperatur höher ist als 650°C, wird Aluminiumcarbid gebildet. Wenn Aluminiumcarbid gebildet wird, reagiert dieses bei Normaltemperatur und Normaldruck leicht mit Wasser, wodurch Aluminiumhydroxid entsteht, was eine Volumenausdehnung und eine Gewichtserhöhung mit sich bringt. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass eine erhaltene Ziegelsteinplatte während der Lagerung zerbröckelt.

[0006] Das folgende Patentdokument 2 beschreibt eine Technik zum Hinzufügen eines Phenolharzes zu einer Mischung, die zu 90 bis 99,5 Gesamt-Gew.-% aus einem feuerfesten anorganischen Material und 0,5 bis 10 Gew.-% Aluminium- oder Aluminiumlegierungsfasern besteht, und Wärmebehandeln der Mischung bei 700°C, 850°C oder 1000°C. In Patentdokument 2 ist folgendes beschrieben. Basierend auf der Ausführung der Wärmebehandlung bei einer Temperatur, die größer oder gleich einem Schmelzpunkt des Aluminiums oder der Aluminiumlegierung ist (600°C für Aluminium), kann Aluminium zwischen Körnern einer peripheren Mikrostruktur eindringen, wodurch die Festigkeit eines feuerfesten Produkts erheblich erhöht wird und die Temperaturwechselbeständigkeit des feuerfesten Produkts wesentlich erhöht wird. Wenn die Wärmebehandlungstemperatur größer ist als 1000°C, können gewünschte Eigenschaften der Faser nicht aufrechterhalten werden, so dass ein Unterschied zwischen den Eigenschaften einer Faser und eines Pulvers verloren gehen wird. Außerdem tritt im Verlauf der Aluminiemeinsickerung eine Lücke in einem Bereich auf, wo die Faser vorhanden gewesen ist, so dass es ziemlich wahrscheinlich ist, dass die Korrosions-/Erosionsbeständigkeit schlechter wird.

[0007] Im folgenden Patentdokument 3 ist ein Herstellungsverfahren beschrieben, das die Schritte aufweist: Vorbereiten eines feuerfesten anorganischen Rohmaterials, eines Rohmaterials auf Kohlenstoffbasis und eines Rohmaterials auf Metallbasis, wobei die Rohmaterialien eine kontinuierliche Partikelgrößenverteilung mit einer Partikelgröße von 0,1 bis 4000 µm haben, Hinzufügen eines Phenolharzes zu den Rohmaterialien und Brennen der Mischung in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von 800 bis 1500°C, wobei keine Imprägnierungsbehandlung ausgeführt wird. Patentdokument 3 beschreibt außerdem als ein Beispiel

ein feuerfestes Produkt, das einem Brennprozess bei 850°C unterzogen wird und eine offene Porosität von 5,0% hat.

[Patentdokument 1] JP 2000-94121A

[Patentdokument 2] JP 1-313358A

[Patentdokument 3] JP 11-199328A

Kurze Beschreibung der Erfindung

Durch die Erfindung zu lösendes Problem

[0008] Im in Patentdokument 1 beschriebenen Herstellungsverfahren weist eine erhaltene Ziegelsteinplatte im Vergleich zum herkömmlichen imprägnierten gebrannten Produkt eine wesentlich verminderte Haltbarkeit auf, obgleich die Zersetzungsgaserzeugung während des Gebrauchs vermindert ist. Ein Grund besteht darin, dass das Phenolharz als eine bindende Mikrostruktur zersetzt wird und verdampft, wodurch eine poröse Mikrostruktur entsteht, so dass die Ziegelsteinplatte eine unzureichende Festigkeit aufweist. Ein anderer Grund besteht darin, dass eine auf dem Schmelzen und einer Reaktion von Aluminium basierende Wirkung für die Entwicklung der Festigkeit unzureichend ist, weil der obere Grenzwert der Wärmebehandlungstemperatur auf einen relativ niedrigen Wert von 650°C festgelegt ist.

[0009] Andererseits wird in Fällen, in denen eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 660°C als der Schmelzpunkt von Aluminium bis 1000°C ausgeführt wird, wie in den Patentdokumenten 2 und 3 beschrieben ist, die Festigkeit einer erhaltenen Ziegelsteinplatte basierend auf dem Schmelzen und der Reaktion von Aluminium im Vergleich zu dem in Patentdokument 1 beschriebenen Produkt verbessert. Die Haltbarkeit der Ziegelsteinplatte variiert allerdings in Abhängigkeit vom Wert der Wärmebehandlungstemperatur stark, so dass nicht immer eine Ziegelsteinplatte mit einer ausreichenden Haltbarkeit erhalten werden kann.

[0010] Daher ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Ziegelsteinplatte, die während des Gebrauchs nur eine geringe Menge Rauch und Gas mit einem beißenden Geruch erzeugt und eine hohe Haltbarkeit aufweist, und ein Verfahren zum Herstellen der Ziegelsteinplatte bereitzustellen.

Mittel zum Lösen des Problems

[0011] In Fällen, in denen die Temperatur für eine Wärmebehandlung während der Herstellung einer Ziegelsteinplatte im Bereich von 400 bis 1000°C liegt, findet während der Wärmebehandlung das Schmelzen von Aluminium, die Ausbildung von Aluminiumcarbid und die Ausbildung anderer Aluminiumverbindungen statt. Daher variieren die Eigenschaften der Ziegelsteinplatte nach der Wärmebehandlung in Abhängigkeit vom Wert der Wärmebehandlungstemperatur sehr stark. Daher werden im herkömmlichen Ziegelsteinplattenherstellungsverfahren Ziegelsteinplatten erhalten, die sich hinsichtlich der Haltbarkeit in Abhängigkeit von den Bedingungen für die Wärmebehandlung voneinander unterscheiden.

[0012] Daher hat der vorliegende Erfinder Praxistests für mehrere Ziegelsteinplatten ausgeführt, die einer Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 400 bis 1000°C unterzogen wurden, um die Erzeugung von Rauch/beißeendem Geruch und die Haltbarkeit zu prüfen. Als Ergebnis hat der Erfinder in Erfahrung gebracht, dass eine Ziegelsteinplatte mit spezifischen Eigenschaften als Ziegelsteinplatte mit einer im Vergleich zu herkömmlichen Ziegelsteinplatten geringen Entwicklung von Rauch und Gas mit einem beißenden Geruch sowie einer hohen Haltbarkeit geeignet ist.

[0013] Insbesondere wird durch die vorliegende Erfindung eine Ziegelsteinplatte erhalten durch: Hinzufügen eines organischen Bindemittels zu einer feuerfesten Rohmaterialmischung, die 0,5 bis 20 Masse-% Aluminium und/oder Aluminiumlegierung enthält, Kneten der Mischung mit dem organischen Bindemittel, Formen der gekneteten Mischung in einen Formkörper und Wärmebehandeln des Formkörpers bei einer Temperatur von 400 bis 1000°C, wobei die Ziegelsteinplatte erhalten wird, ohne dass sie nach der Wärmebehandlung mit einem kohlenstoffhaltigen flüssigen Material, wie beispielsweise Teer oder Pech, imprägniert wird. Die Ziegelsteinplatte hat eine Druckfestigkeit von mindestens 180 MPa und eine Gewichtserhöhungsrate von 1% oder weniger, gemessen in einem Hydratisierungstest unter Verwendung eines Autoklaven.

[0014] Wenn die Temperatur für die Wärmebehandlung während der Herstellung einer Ziegelsteinplatte größer ist als 400°C wird das organische Bindemittel, wie beispielsweise Phenolharz, während der Wärmebehandlung zersetzt und verdampft, so dass die Mikrostruktur einer erhaltenen Ziegelsteinplatte übermäßig porös wird und die Ziegelsteinplatte eine geringe Festigkeit aufweist. Infolgedessen nimmt die Haltbarkeit der

Ziegelsteinplatte ab. Wenn die Wärmebehandlungstemperatur bis zu einem bestimmten Temperaturwert oder darüber hinaus erhöht wird, schmilzt und reagiert andererseits das Aluminium und/oder die Aluminiumlegierung, wodurch die Festigkeit verbessert wird. Daher ist eine Voraussetzung dafür, dass eine Ziegelsteinplatte eine ausreichende Haltbarkeit erhalten kann, dass die Ziegelsteinplatte eine Druckfestigkeit von mindestens 180 MPa aufweist. Wenn die Druckfestigkeit niedriger ist als 180 MPa, wird die Festigkeit unzureichend, wodurch die Haltbarkeit aufgrund von Reißbildung, Abtragung/Verschleiß usw. unzureichend wird.

[0015] In der erfindungsgemäßen Ziegelsteinplatte wird die feuerfeste Rohmaterialmischung verwendet, die 0,5 bis 20 Masse-% Aluminium und/oder Aluminiumlegierung enthält, und die Wärmebehandlung wird bei einer Temperatur von 400 bis 1000°C ausgeführt. Daher schreitet in Abhängigkeit von Herstellungsbedingungen, beispielsweise wenn die Wärmebehandlungstemperatur relativ hoch ist, die Reaktion von Aluminium wahrscheinlich übermäßig voran, wodurch Aluminiumcarbid in übermäßigem Maße gebildet wird. Wenn Aluminiumcarbid in übermäßigem Maße gebildet wird, wird die Hydratisierungs(Zerfalls- oder Zerbröckelungs)beständigkeit einer erhaltenen Ziegelsteinplatte abnehmen. Wenn die Hydratisierungsbeständigkeit unzureichend ist, werden während der Lagerung Risse in einer Mikrostruktur der Ziegelsteinplatte auftreten, wodurch die Festigkeit und damit die Haltbarkeit abnehmen. Insbesondere in einer heißen und feuchten Umgebung tritt Hydratisierung (Zerfall oder Zerbröckelung) auch bei einer kurzzeitigen Lagerung. Insbesondere tritt, wenn eine Gewichtserhöhungsrage, gemessen in einem Hydratisierungstest unter Verwendung eines Autoklaven, größer ist als 1%, Hydratisierung während der Lagerung einer Ziegelsteinplatte wahrscheinlich auf.

[0016] Bei der erfindungsgemäßen Ziegelsteinplatte kann die Wärmebehandlungstemperatur während der Herstellung auf einen Wert im Bereich von 400 bis 800°C eingestellt werden. Dies ist der Fall, weil, wenn die Wärmebehandlungstemperatur größer ist als 800°C, Aluminiumcarbid mit größerer Wahrscheinlichkeit übermäßig gebildet wird.

[0017] Das für die erfindungsgemäßen Ziegelsteinplatte zu verwendende organische Bindemittel kann eine Kombination aus einem Phenolharz und einem Silizium(Silikon)harz aufweisen. Die Verwendung der Kombination aus einem Phenolharz und einem Silizium(Silikon)harz als das organische Bindemittel für die Ziegelsteinplatte, die einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 400 bis 1000°C unterzogen werden soll, hat den Vorteil, dass die Beständigkeit bezüglich einer Hydratisierung aufgrund des Aluminiumcarbids erhöht werden kann. Außerdem kann hierdurch eine Mikrostruktur der Ziegelsteinplatte verdichtet werden, so dass die Ziegelsteinplatte eine höhere Festigkeit erhalten kann.

[0018] Bei der erfindungsgemäßen Ziegelsteinplatte, in der das organische Bindemittel verwendet wird, wird, wenn die Wärmebehandlungstemperatur auf einen übermäßig niedrigen Wert gesetzt wird, in der Ziegelsteinplatte vom organischen Bindemittel ausgehendes Gas erzeugt. Vorzugsweise erzeugt die erfindungsgemäße Ziegelsteinplatte Gas in einer Menge von 0,5 bis 8 cm³[cc]/g, gemessen bei 1000°C. So lange die Gaserzeugungsmenge 8 cm³/g oder weniger beträgt, wird der während des Gebrauchs der Ziegelsteinplatte an der tatsächlichen Arbeitsstelle erzeugte Rauch vermindert, und ein abnormaler Geruch, der ein Unwohlsein einer Person verursachen könnte, kann nahezu vollkommen eliminiert werden. Wenn die Gaserzeugungsmenge kleiner ist als 0,5 cm³/g, wird die Ausbildung einer Gasschicht in einer Oberfläche der Ziegelsteinplatte während des Gebrauchs wahrscheinlich unzureichend, wodurch die Wirkung der Verminderung chemischer Erosion durch Metallschmelze herabgesetzt wird und die Haltbarkeit tendenziell unzureichend wird.

[0019] Die Porosität der erfindungsgemäßen Ziegelsteinplatte, in der das organische Bindemittel verwendet wird, wird mit zunehmender Wärmebehandlungstemperatur immer größer. Wenn die Porosität übermäßig groß ist, wird eine Schlackenkomponente in einer großen Menge in die Poren eindringen, wodurch die Korrosions-/Erosionsbeständigkeit abnimmt. Daher ist die Haltbarkeit umso besser, je kleiner die offene Porosität wird. Deshalb liegt die offene Porosität vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10% und bevorzugter im Bereich von 4 bis 8%. Wenn die offene Porosität kleiner ist als 2%, wird eine Mikrostruktur einer erhaltenen Ziegelsteinplatte wahrscheinlich übermäßig verdichtet, was zu einer unzureichenden Wärmeschockbeständigkeit führt. Wenn die offene Porosität größer ist als 10%, wird die Mikrostruktur wahrscheinlich übermäßig porös, was zu einer unzureichenden Korrosions-/Erosionsbeständigkeit führt.

[0020] Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Ziegelsteinplatte Aluminium in einer Menge von 0,5 bis 3,5 Masse-%. In der Ziegelsteinplatte, die nach der Wärmebehandlung Restaluminium aufweist, wandert das Restaluminium während des tatsächlichen Gebrauchs selektiv zu einem Bereich mit einer hohen Wärmebelastung, wodurch die Dichte durch Selbstimpregnierung aufrechterhalten und die Haltbarkeit wirksam erhöht wird. Wenn der Anteil kleiner ist als 0,5 Masse-%, nimmt die Haltbarkeit tendenziell ab. Wenn der Anteil größer ist als

3,5 Masse-%, wird Restaluminium in Aluminiumcarbid und Aluminiumoxid umgewandelt, wodurch die Mikrostruktur einer erhaltenen Ziegelsteinplatte übermäßig verdichtet wird und die Haltbarkeit tendenziell abnimmt.

[0021] Als Ergebnis von durch den vorliegenden Erfinder durchgeführten Untersuchungen hat sich außerdem gezeigt, dass eine Änderungsrate zwischen dem Aluminiumanteil in einer Ziegelsteinplatte vor und nach einer Wärmebehandlung einen großen Einfluss auf die Haltbarkeit der Ziegelsteinplatte und die Raucherzeugung während des Gebrauchs hat. Außerdem hat sich gezeigt, dass eine Ziegelsteinplatte, die die vorstehenden Bedingungen erfüllt, durch das folgende Herstellungsverfahren herstellbar ist.

[0022] Das Verfahren weist die Schritte auf: Hinzufügen eines organischen Bindemittels zu einer feuerfesten Rohmaterialmischung, die 75 bis 97 Masse-% eines Rohmaterials auf Aluminiumoxidbasis, 0,5 bis 20 Masse-% Aluminium und/oder Aluminiumlegierung und 0,1 bis 15 Masse-% einer oder mehrerer aus Silizium, Ton oder Lehm, Siliziumcarbid und Borcarbid ausgewählten Komponenten enthält, Kneten der Mischung mit dem organischen Bindemittel, Formen der gekneteten Mischung zu einem Formkörper und Wärmebehandeln des Formkörpers, wobei die Wärmebehandlung unter Bedingungen ausgeführt wird, gemäß denen ein Verhältnis zwischen einem Aluminiumanteil in der Ziegelsteinplatte nach der Wärmebehandlung zu einem Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung im Bereich von 20 bis 60% liegt, und wobei die Ziegelsteinplatte hergestellt wird, ohne dass sie nach der Wärmebehandlung mit einem kohlenstoffhaltigen flüssigen Material imprägniert wird, das Teer oder Pech enthält.

[0023] In der vorliegenden Erfindung wird Aluminium oder eine Aluminiumlegierung beigemischt, um die Haltbarkeit der Ziegelsteinplatte zu verbessern, wie vorstehend erwähnt wurde, d. h., um durch eine Reaktion mit den übrigen feuerfesten Rohmaterialien, dem Atmosphärgas und/oder dem organischen Bindemittel eine Bindungsmikrostruktur auszubilden, um die Festigkeit der Ziegelsteinplatte zu erhöhen, und eine Oxidation der Ziegelsteinplatte während des Gebrauchs zu verhindern. Wenn die Beimischungsmenge des Aluminiums und der Aluminiumlegierung kleiner ist als 0,5 Masse-%, werden die vorstehend erwähnten Wirkungen unzureichend. Wenn die Beimischungsmenge größer ist als 20 Masse-%, nimmt die Wärmeschockbeständigkeit ab. Vorzugsweise wird die Aluminiumlegierung aus einer oder mehreren Komponenten unter einer Al-Mg-Legierung, einer Al-Si-Legierung und einer Al-Mg-Si-Legierung ausgewählt, wobei der Al-Anteil in der Aluminiumlegierung hinsichtlich der Wirkung zum Verbessern der Festigkeit mindestens 30% beträgt.

[0024] Im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren wird die Wärmebehandlung unter Bedingungen durchgeführt, gemäß denen ein Verhältnis $((B/A) \times 100)$ zwischen dem Aluminiumanteil (B Masse-%) in der Ziegelsteinplatte nach der Wärmebehandlung und dem Aluminiumanteil (A Masse-%) in der feuerfesten Rohmaterialmischung innerhalb des Bereichs von 20 bis 60% liegen kann. Wenn die Wärmebehandlung unter Bedingungen ausgeführt wird, gemäß denen veranlasst wird, dass das Verhältnis kleiner wird als 20%, wird der Verschleiß zunehmen, so dass die Haltbarkeit abnimmt. Wenn die Wärmebehandlung unter Bedingungen ausgeführt wird, gemäß denen veranlasst wird, dass das Verhältnis größer wird als 60%, wird die Reaktion des Aluminiums und/oder der Aluminiumlegierung unzureichend, so dass veranlasst wird, dass die Festigkeit unzureichend wird und eine Oberflächenrauheit einer erhaltenen Ziegelsteinplatte größer wird, wodurch die Haltbarkeit abnimmt und die Gaserzeugung während des Gebrauchs zunimmt. Der Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung bezeichnet einen Anteil von Aluminium (Al) als chemische Komponente in Aluminium und einer Aluminiumlegierung, die als ein feuerfestes Rohmaterial verwendet werden sollen. In Fällen, in denen Aluminium und eine Aluminiumlegierung in Kombination verwendet werden, bezeichnet der Aluminiumanteil einen Gesamtanteil der jeweiligen Al-Komponenten des Aluminiums und der Aluminiumlegierung. Außerdem bezeichnet der Aluminiumanteil in der Ziegelsteinplatte einen Anteil von Al als ein in der Ziegelsteinplatte enthaltenes Metall.

[0025] Im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren wird, wenn die Beimischungsmenge einer oder mehrerer aus Silizium, Ton oder Lehm, Siliziumcarbid und Borcarbid ausgewählten Komponenten kleiner ist als 0,1 Masse-%, die Hydratisierungsbeständigkeit unzureichend. Wenn die Beimischungsmenge größer ist als 15 Masse-%, wird während des Gebrauchs ein übermäßiger Sinterprozess stattfinden, wodurch die Temperaturwechselbeständigkeit abnimmt.

[0026] Im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren kann die feuerfeste Rohmaterialmischung als das Rohmaterial auf Aluminiumoxidbasis 10 bis 40 Masse-% Hochleistungs-Zirkondioxid-Mullit enthalten, das durch einen Verschmelzungsprozess erhalten wird, wobei das Zirkondioxid-Mullit kristallines Zirkondioxid und Mullit als Hauptkomponenten enthält, wobei der Rest aus Korund und/oder Matrixglas besteht, und wobei das kristalline Zirkondioxid einen eutektischen Zirkondioxidkristall mit einer Korngröße von 1,0 µm oder weniger aufweist, und wobei das Matrixglas in einer Menge von 5 Masse oder weniger enthalten ist. Der Wärmeausdehnungs-

koeffizient des Hochleistungs-Zirkondioxid-Mullits ist kleiner als derjenige von herkömmlichem Zirkondioxid-Mullit, so dass eine Ziegelsteinplatte mit einer ganz ausgezeichneten Haltbarkeit erhalten werden kann.

Wirkung der Erfindung

[0027] Die erfindungsgemäße Ziegelsteinplatte, die ohne Imprägnieren mit Teer, Pech oder einem ähnlichen Material erhalten wird, kann eine Haltbarkeit aufweisen, die derjenigen einer mit Teer oder Pech imprägnierten herkömmlichen Ziegelsteinplatte gleicht.

[0028] Außerdem wird eine vom organischen Bindemittel erhaltene schädliche Substanz durch die Wärmebehandlung zum größten Teil verdampft, und es wird keine Imprägnierbehandlung mit Teer, Pech oder einem ähnlichen Material ausgeführt, wodurch die Erzeugung eines schädlichen Gases während des Gebrauchs wesentlich vermindert und nachteilige Einflüsse auf den menschlichen Körper und die natürliche Umgebung unterdrückt werden.

[0029] Im erfindungsgemäßen Ziegelsteinplattenherstellungsverfahren kann basierend auf einer Steuerung des Aluminiumanteils nach der Wärmebehandlung eine Ziegelsteinplatte mit einer ausgezeichneten Haltbarkeit, die während des Gebrauchs weniger Rauch und Gas mit beißendem Geruch erzeugt, zuverlässiger und stabiler hergestellt werden.

[0030] Außerdem kann der feuerfesten Rohmaterialmischung Hochleistungs-Zirkondioxid-Mullit beigemischt werden. In diesem Fall wird die Wärmeschockbeständigkeit weiter verbessert, so dass eine Ziegelsteinplatte mit einer höheren Haltbarkeit hergestellt werden kann.

Beste Technik zum Implementieren der Erfindung

[0031] Eine erfindungsgemäße Ziegelsteinplatte wird unter Berücksichtigung der Herstellungsbedingungen durch ein Verfahren hergestellt, das die Schritte aufweist: Hinzufügen eines organischen Bindemittels zu einer feuerfesten Rohmaterialmischung, die 0,5 bis 20 Masse-% Aluminium oder Aluminiumlegierung enthält, Kneten der Mischung mit dem organischen Bindemittel, Formen der gekneteten Mischung zu einem Formkörper und Wärmebehandeln des Formkörpers bei einer Temperatur von 400 bis 1000°C, wobei die Ziegelsteinplatte hergestellt wird, ohne dass sie mit Teer, Pech oder einem ähnlichen Material imprägniert wird.

[0032] Insbesondere kann die erfindungsgemäße Ziegelsteinplatte durch das folgende erfindungsgemäße Herstellungsverfahren erhalten werden.

[0033] Im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren wird Aluminium und/oder eine Aluminiumlegierung in einer Menge von 0,5 bis 20 Masse-% einer feuerfesten Rohmaterialmischung beigemischt. Wenn Aluminium und eine Aluminiumlegierung mit einem organischen Bindemittel kombiniert werden, wird nach einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 400 bis 1000°C im Vergleich zu anderen Metallen eine höhere Wirkung hinsichtlich einer Verbesserung der Festigkeit erzielt. Das Aluminium und die Aluminiumlegierung können eine beliebige Aluminium- und Aluminiumlegierungsart sein, die allgemein als ein Rohmaterial für feuerfeste Produkte verwendet werden, und können in einer beliebigen geeigneten Form verwendet werden, z. B. in Form von Flocken, eines Zerstäubungspulvers oder einer Faser. Die Aluminiumlegierung kann aus einer oder mehreren Komponenten bestehen, die aus einer Al-Mg-Legierung, einer Al-Si-Legierung und einer Al-Mg-Si-Legierung ausgewählt werden. Hinsichtlich der die Festigkeit verbessernden Wirkung enthält die Aluminiumlegierung bevorzugter Aluminium in einer Menge von mindestens 30 Masse-%. Wie beim Aluminium ist jede der vorstehend erwähnten Aluminiumlegierungen dazu geeignet, während des Gebrauchs eine oxidationsunterdrückende Wirkung zu entfalten und während der Herstellung bei einer Temperatur von 400 bis 1000°C mit dem organischen Bindemittel, dem Atmosphärgas oder einem anderen feuerfesten Rohmaterial zu reagieren, um die die Festigkeit verbessernde Wirkung zu entfalten.

[0034] Die Beimischungsmenge des Aluminiums und/oder der Aluminiumlegierung in der feuerfesten Rohmaterialmischung wird auf 0,5 bis 20 Masse-% festgelegt. Die Beimischungsmenge des Aluminiums, insofern dieses alleine verwendet wird, und die Beimischungsmenge der Aluminiumlegierung, insofern diese alleine verwendet wird, werden auf den Bereich von 0,5 bis 10 Masse-% bzw. 0,5 bis 20 Masse-% festgelegt, und die Gesamtbeimischungsmenge des Aluminiums und der Aluminiumlegierung, insofern diese in Kombination verwendet werden, wird auf den Bereich von 1 bis 20 Masse-% festgelegt.

[0035] Außer dem Aluminium und/oder der Aluminiumlegierung kann der feuerfesten Rohmaterialmischung problemlos ein allgemein als ein Rohmaterial für feuerfeste Produkte verwendetes beliebiges Material beigegeben werden. Beispiele sind ein Rohmaterial auf Aluminiumoxidbasis ein Metall, ein Rohmaterial auf Kohlenstoffbasis, Siliziumcarbid und Borcarbid.

[0036] Das Rohmaterial auf Aluminiumoxidbasis kann ein oder mehrere Materialien sein, die aus Aluminiumoxid, Mullit, Aluminiumoxid-Magnesia-Spinell, Zirkondioxid-Mullit und Aluminiumoxid-Zirkondioxid ausgewählt werden.

[0037] Das Zirkondioxid-Mullit kann ein Hochleistungs-Zirkondioxid-Mullit sein, das durch einen Verschmelzungsprozess erhalten wird, wobei das Zirkondioxid-Mullit kristallines Zirkondioxid und Mullit als Hauptkomponenten enthält, wobei der Rest aus Korund und/oder Matrixglas besteht, und wobei das kristalline Zirkondioxid einen eutektischen Zirkondioxidkristall mit einer Korngröße von 1,0 µm oder weniger aufweist und das Matrixglas in einer Menge von 5 Masse-% oder weniger enthalten ist. Das Hochleistungs-Zirkondioxid-Mullit kann ein feuerfestes Zirkondioxid-Mullitmaterial sein, das beispielsweise im Patentedokument PCT/JP 2009/051632 beschrieben ist.

[0038] In der vorliegenden Erfindung kann das Hochleistungs-Zirkondioxid-Mullit verwendet werden, wenn die Ziegelsteinplatte unter Bedingungen verwendet wird, die eine höhere Wärmeschockbeständigkeit erfordern. In diesem Fall kann die Ziegelsteinplatte eine erhöhte Wärmeschockbeständigkeit aufweisen, wodurch die gleiche Haltbarkeit erzielt wird wie bei einem herkömmlichen imprägnierten gebrannten Produkt.

[0039] Das von Aluminium und einer Aluminiumlegierung verschiedene Metall kann ein oder mehrere Metalle sein, die aus Chrom, einer Chromlegierung, Magnesium, Eisen, Nickel und Silizium ausgewählt werden, und kann in einer Menge von 0,1 bis 10 Masse-% verwendet werden. Unter diesen Metallen ist Silizium besonders bevorzugt, weil es für die Verbesserung der Hydratisierungsbeständigkeit hochgradig wirksam ist.

[0040] Das Rohmaterial auf Kohlenstoffbasis kann ein oder mehrere Materialien sein, die aus Graphit, Pech und Ruß ausgewählt werden, und kann in einer Menge von 0,1 bis 10 Masse-% verwendet werden. Das Rohmaterial auf Kohlenstoffbasis bewirkt eine Verbesserung der Wärmeschockbeständigkeit.

[0041] Ein oder mehr Materialien, die aus Ton oder Lehm, Siliziumcarbid und Borcarbid ausgewählt werden, können in Kombination mit dem Aluminium und/oder der Aluminiumlegierung verwendet werden, um der Ziegelsteinplatte eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit und Hydratisierungsbeständigkeit zu verleihen. Das eine oder die mehreren Materialien, die aus Ton oder Lehm, Siliziumcarbid und Borcarbid ausgewählt werden, können in einer Menge von 0,1 bis 10 Masse-% verwendet werden.

[0042] Ein oder mehr Materialien, die aus Silizium, Ton oder Lehm, Siliziumcarbid und Borcarbid ausgewählt werden, können in der feuerfesten Rohmaterialmischung in einer Menge von 0,1 bis 15 Masse-% enthalten sein, um die Hydratisierungsbeständigkeit und die Oxidationsbeständigkeit weiter zu verbessern. Am bevorzugtesten weist die feuerfeste Rohmaterialmischung 75 bis 97 Masse-% Rohmaterial auf Aluminiumoxidbasis, 0,5 bis 20 Masse-% Aluminium und/oder Aluminiumlegierung und 0,1 bis 15 Masse-% eines oder mehrerer Materialien auf, die aus Silizium, Ton oder Lehm, Siliziumcarbid und Borcarbid ausgewählt werden.

[0043] Um das Erfordernis für eine Imprägnierungsbehandlung mit einem kohlenstoffhaltigen flüssigen Material, wie beispielsweise Teer oder Pech, zu eliminieren, ist es bevorzugt, wenn eine Partikelverteilung der feuerfesten Rohmaterialmischung unter Berücksichtigung der durch eine Reaktion von Aluminium während der Wärmebehandlung erhaltenen verdichtenden und festigkeitserhöhenden Wirkung bestimmt wird. Dadurch kann eine Ziegelsteinplatte erhalten werden, die auf eine geeignet ausgeglichene Weise eine geringe Porosität, eine hohe Festigkeit und eine hohe Wärmeschockbeständigkeit aufweist. Insbesondere ist es bevorzugt, wenn ein Anteil mit einer Partikelgröße von 1 mm bis 3 mm, ein Anteil mit einer Partikelgröße von 100 µm bis weniger als 1 mm, ein Anteil mit einer Partikelgröße von 10 µm bis weniger als 100 µm und ein Anteil mit einer Partikelgröße von weniger als 10 µm in einer Menge von 15 bis 45 Masse-%, einer Menge von 20 bis 40 Masse-%, einer Menge von 10 bis 30 Masse-% bzw. einer Menge von 10 bis 30 Masse-% enthalten sind. Wenn der Anteil grober Partikel mit einer Partikelgröße von 1 bis 3 mm kleiner ist als 15 Masse-%, wird ein Elastizitätsmodul erhöht, wodurch die Wärmeschockbeständigkeit tendenziell abnimmt. Wenn der Anteil größer ist als 45 Masse-%, wird eine Mikrostruktur einer erhaltenen Ziegelsteinplatte übermäßig porös, wodurch die Haltbarkeit tendenziell abnimmt. Wenn der Anteil mittelgroßer Partikel mit einer Partikelgröße von 100 µm bis weniger als 1 mm kleiner ist als 20 Masse-%, nimmt die Wärmeschockbeständigkeit tendenziell ab. Wenn der Anteil größer ist als 40 Masse-%, wird eine Mikrostruktur einer erhaltenen Ziegelsteinplatte übermäßig porös, wodurch die

Festigkeit und die Korrosions-/Erosionsbeständigkeit tendenziell abnehmen. Wenn der Anteil feiner Partikel mit einer Partikelgröße von 10 µm bis weniger als 100 µm kleiner ist als 10 Masse-%, wird eine Mikrostruktur einer erhaltenen Ziegelsteinplatte übermäßig porös, wodurch die Festigkeit und die Korrosions-/Erosionsbeständigkeit tendenziell abnehmen. Wenn der Anteil größer ist als 30 Masse-%, nimmt die Wärmeschockbeständigkeit tendenziell ab. Wenn der Anteil ultrafeiner Partikel mit einer Partikelgröße von weniger als 10 µm kleiner ist als 10 Masse-%, wird eine Mikrostruktur einer erhaltenen Ziegelsteinplatte übermäßig porös, wodurch die Festigkeit tendenziell abnimmt. Wenn der Anteil größer ist als 30 Masse-%, wird die Mikrostruktur einer erhaltenen Ziegelsteinplatte übermäßig porös, wodurch die Wärmeschockbeständigkeit tendenziell abnimmt.

[0044] In der vorliegenden Erfindung wird der vorstehend beschriebenen feuerfesten Rohmaterialmischung ein organisches Bindemittel beigemischt, und die Mischung mit dem organischen Bindemittel wird geknetet. Dann wird die geknetete Mischung durch eine Friktionspresse oder eine ölhydraulische Presse in eine vorgegebene Form geformt, und der Formkörper wird einer Wärmebehandlung unterzogen.

[0045] Das dem feuerfesten Rohmaterial beizumischende organische Bindemittel kann ein oder mehrere von verschiedenartigen Harzen sein, die allgemein als Bindemittel für feuerfeste Materialien verwendet werden, wie beispielsweise ein Phenolharz, ein Furanharz und ein Silizium(Silikon)harz. Das organische Bindemittel kann verwendet werden, nachdem es mit einem Lösungsmittel, z. B. Ethylenglykol, verdünnt wurde, um seine Viskosität einzustellen.

[0046] Unter den vorstehend erwähnten organischen Bindemitteln werden vorzugsweise ein Phenolharz und ein Silizium(Silikon)harz in Kombination verwendet. Dadurch kann die Hydratisierungsbeständigkeit der durch eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 400 bis 1000°C hergestellten Ziegelsteinplatte wesentlich verbessert werden. Bisher ist bekannt gewesen, dass ein Silizium(Silikon)harz eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit und Festigkeit aufweist. Die vorliegende Erfindung basiert auf der Erkenntnis, dass ein Silizium(Silikon)harz auch eine ausgezeichnete Wirkung hinsichtlich einer Verbesserung der Hydratisierungsbeständigkeit einer unter Verwendung von Aluminium und/oder einer Aluminiumlegierung und durch eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 400 bis 1000°C hergestellten Ziegelsteinplatte hat. Daher wird auch dann keine Qualitätseinbuße aufgrund von Hydratisierung auftreten, wenn eine bei einer herkömmlichen Ziegelsteinplatte vorgesehene Imprägnierungsbehandlung mit Teer oder Pech weggelassen wird.

[0047] Vorzugsweise wird die Wärmebehandlung unter einer Bedingung ausgeführt, dass der wärmebehandelnde Gegenstand (ein Formkörper für eine Ziegelsteinplatte) von der Umgebungsluft abgeschlossen ist, beispielsweise unter einer Bedingung, dass der Gegenstand in einem Behälter eingeschlossen ist, oder unter einer Bedingung, dass der Behälter mit Kokspartikeln gefüllt ist oder ein Innenraum des Behälters in einer Stickstoffgasatmosphäre gehalten wird, d. h. in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre. Dadurch kann eine Oxidation während der Wärmebehandlung verhindert und eine dichtere Ziegelsteinplatte mit einer höheren Festigkeit erhalten werden.

[0048] In der vorliegenden Erfindung kann die Wärmebehandlung unter Bedingungen ausgeführt werden, die ermöglichen, dass ein Verhältnis zwischen dem Aluminiumanteil in der Ziegelsteinplatte nach der Wärmebehandlung und dem Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung innerhalb des Bereichs von 20 bis 60% liegt.

[0049] Zum Festlegen der Bedingungen für die Wärmebehandlung wird in einem vorgesehenen Wärmebehandlungsofen mehrmals ein Test ausgeführt, während die Wärmebehandlungsbedingungen in einem Temperaturbereich von 400 bis 1000°C geändert werden, und wird ein Aluminiumanteil in der Ziegelsteinplatte nach der Wärmebehandlung quantitativ analysiert. Dann werden Wärmebehandlungsbedingungen, wie beispielsweise ein Wärmebehandlungsofen, eine Wärmebehandlungstemperatur, eine Haltezeit, eine Muffelkonfiguration und eine Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit, bestimmt, durch die ermöglicht wird, dass ein Verhältnis zwischen dem Aluminiumanteil in der Ziegelsteinplatte nach der Wärmebehandlung und dem Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung innerhalb des Bereichs von 20 bis 60% liegt. Der Ausdruck "Wärmebehandlungstemperatur" bezeichnet hierin eine für die Temperaturregelung des Wärmebehandlungsofens zu messende Temperatur. In Fällen, in denen die Wärmebehandlungstemperatur außerhalb eines Behälters unter der Bedingung gemessen wird, dass ein Gegenstand im Behälter eingeschlossen ist, wie vorstehend erwähnt wurde, unterscheidet sich die Wärmebehandlungstemperatur wahrscheinlich von einer Temperatur des Gegenstandes. Nachdem die Wärmebehandlungsbedingungen bestimmt worden sind, kann die Wärmebehandlungstemperatur unter den bestimmten Bedingungen ausgeführt werden, ohne dass anschließend bei jeder Wärmebehandlung ein Aluminiumanteil gemessen werden muss.

[0050] Der Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung kann durch eine Berechnung basierend auf einer Aluminiumbeimischungsmenge hergeleitet werden. In Fällen, in denen eine Aluminiumlegierung verwendet wird, kann der Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung ebenfalls durch eine Berechnung basierend auf dem Aluminiumanteil in der Aluminiumlegierung hergeleitet werden. In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Ausdruck "feuerfeste Rohmaterialmischung" eine feuerfeste Rohmaterialmischung, die kein Bindemittel und keine Flüssigkeit, wie beispielsweise ein Lösungsmittel oder Wasser, enthält.

[0051] Der Aluminiumanteil in der Ziegelsteinplatte nach der Wärmebehandlung kann durch ein herkömmliches Verfahren, z. B. ein ICP-Verfahren oder ein Nassverfahren, bestimmt werden.

[0052] Nach der Wärmebehandlung wird der Gegenstand als eine Ziegelsteinplatte verwendet, ohne dass er mit einem kohlenstoffhaltigen flüssigen Material, wie beispielsweise Teer oder Pech, imprägniert wird.

Beispiele

[0053] Mehreren Arten feuerfester Rohmaterialmischungen wurde jeweils ein organisches Bindemittel beige-mischt, wie in den Tabellen 1 bis 3 dargestellt ist. Daraufhin wurde die Mischung mit dem organischen Binde-mittel geknetet, und die geknetete Mischung wurde durch eine Friktionspresse in eine vorgegebene Form einer Ziegelsteinplatte geformt. Der Formkörper wurde getrocknet und dann einer Wärmebehandlung bei jeder der in den Tabellen 1 bis 3 angegebenen Temperaturen unterzogen. Eine Größe der Ziegelsteinplatte wurde auf eine Länge von etwa 500 mm, eine Breite von etwa 200 mm und eine Dicke von etwa 40 mm festgelegt.

[0054] Die Wärmebehandlung wurde ausgeführt, indem der Formkörper in einem Behälter angeordnet wurde, der Behälter mit Koksteilchen gefüllt wurde und dann der Behälter in einem Wärmebehandlungsofen (Elektroo-fen) angeordnet wurde. Eine Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit wurde auf 50°C/h eingestellt, und dann wurde jede der in den Tabellen 1 bis 3 angegebenen Wärmebehandlungstemperaturen für 7 Stunden gehalten. Nach dem Ablauf der Haltezeit wurde die Erwärmung gestoppt. Nachdem eine Innentemperatur des Ofens auf 400°C oder weniger abgesunken war, wurde der geschlossene Behälter aus dem Ofen entnommen. Dann wurde, nachdem der Behälter auf eine handhabbare Temperatur abgekühlt war, der wärmebehandelte Körper (Ziegelsteinplatte) aus dem Behälter entnommen. Die Wärmebehandlungstemperatur wurde durch ein in ei-nem oberen Abschnitt des geschlossenen Behälters installiertes Thermoelement geregelt.

[0055] Nach der Wärmebehandlung wurde eine Testprobe von der Ziegelsteinplatte abgeschnitten, um gemäß einem Verfahren nach dem Standard JIS-R 2205 bzw. einem Verfahren nach dem Standard JIS-R 2206 eine offene Porosität und eine Druckfestigkeit zu messen. Eine Gaserzeugungsmenge wurde bei einer Wärmebe-handlungstemperatur von 1000°C gemäß dem JACT-Standardtestverfahren und unter Verwendung eines von Georg Fischer, Inc. hergestellten PGD-Messgeräts gemessen. Hierfür wurde die Testprobe vor der Messung der Gaserzeugungsmenge für 24 Stunden bei 110°C getrocknet. Hinsichtlich Rauch und Geruch wurde ein Test an einem Arbeitsplatz ausgeführt. Insbesondere wurden während Wartungsarbeiten für eine 70 Tonnen-Gieß-pfanne an einem Arbeitsplatz unmittelbar nach einem ersten Gießvorgang Rauch und Geruch, die durch eine Ziegelsteinplatte eines Schieberverschlusses für die Gießpfanne erzeugt wurden, durch menschliche Wahr-nehmung erfasst. In den Tabellen 1 bis 3 ist eine Ziegelsteinplatte, die Rauch oder Geruch erzeugt, durch "x" bezeichnet, während eine Ziegelsteinplatte, die nahezu keinen Rauch und keinen Geruch erzeugt, durch "o" bezeichnet ist. Ein Hydratisierungstest wurde auf die folgende Weise ausgeführt. Es wurde eine Probe mit einer Länge von 20 mm, einer Breite von 20 mm und einer Höhe von 20 mm vorbereitet. Nach dem Trocknen der Probe für 24 Stunden bei 110°C wurde ein Gewicht W1 der getrockneten Probe gemessen. Die getrock-nete Probe wurde in einem Becherglas angeordnet, und das Becherglas wurde durch ein Laborglas bzw. eine Uhr-glasschale abgedeckt, um zu verhindern, dass Wassertropfen in die Probe eintreten. Dann wurde das Be- cherglas in einem Autoklaven angeordnet. Das Becherglas wurde erwärmt und für 3 Stunden bei einem Druck von 0,3 MPa gehalten. Dann wurde die Probe, nachdem sie abgekühlt war, aus dem Becherglas entnommen und für 24 Stunden bei 110°C getrocknet, woraufhin ein Gewicht W2 der getrockneten Probe gemessen wurde. Eine Gewichtserhöhungsrate (%) wurde durch die folgende Gleichung berechnet: $100 \times (W2 - W1)/W1$

[0056] Ein Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung wurde durch eine Berechnung basierend auf einem Beimischungsanteil von Aluminium und/oder einer Aluminiumlegierung hergeleitet, und ein Alumi-niumanteil in der Ziegelsteinplatte nach der Wärmebehandlung wurde durch ein ICP-Verfahren quantitativ be-stimmt. In den Tabellen 1 bis 3 besteht das Aluminium als feuerfestes Rohmaterial zu 100 Masse-% aus einer Al-Komponente, und die Aluminium-Magnesium-Legierung als feuerfestes Rohmaterial besteht zu 50 Masse-% aus einer Al-Komponente und zu 50 Masse-% aus einer Mg-Komponente.

[0057] Die nach der Wärmebehandlung erhaltene Ziegelsteinplatte wurde in einem Raum mit einer Luftfeuchtigkeit von 90% und bei einer Temperatur von 30°C für 20 Tage gelagert und dann einem Praxistest unterzogen. Ein Satz aus fünf Ziegelsteinplatten wurde in einer Gießpfanne für Metallschmelze verwendet, und ab der fünften Charge wurde ein Beschädigungszustand jeder der Ziegelsteinplatten vor dem Gebrauch optisch geprüft, um zu bestimmen, ob die Ziegelsteinplatte gebrauchsfähig ist. Die Tabellen 1 bis 3 zeigen eine mittlere Anzahl von Gebrauchszyklen für die fünf Ziegelsteinplatten.

[0058] Die in Tabelle 1 dargestellten erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiele 1 bis 7 stellen Ziegelsteinplatten dar, die bei verschiedenen Wärmebehandlungstemperaturen hergestellt wurden. Mit höheren Wärmebehandlungstemperaturen wird die Druckfestigkeit tendenziell besser, und die offene Porosität wird tendenziell höher. Jedes der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 4 ist eine Ziegelsteinplatte, die bei einer Wärmebehandlungstemperatur von 650°C, 700°C oder 750°C hergestellt wurde, und weist eine Druckfestigkeit von 180 MPa oder mehr und eine im Hydratisierungstest gemessene Gewichtserhöhungsrates von 1% oder weniger auf, wobei diese Werte innerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs liegen. Außerdem liegt das Verhältnis zwischen einem Aluminiumanteil in der Ziegelsteinplatte nach der Wärmebehandlung und einem Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung im Bereich von 20 bis 60% und damit innerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs. Die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 4 haben eine ausgezeichnete Haltbarkeit, was sich durch die Tatsache zeigt, dass die Anzahl von Gebrauchszyklen im Praxistest 8 oder 9 beträgt. Das erfindungsgemäße Beispiel 3 unterscheidet sich vom erfindungsgemäßen Beispiel 2 lediglich darin, dass eine Kombination aus einem Phenolharz und einem Silizium(Silikon)harz als das organische Harz verwendet wird. Wie in Tabelle 1 ersichtlich ist, hat das erfindungsgemäße Beispiel 3 eine ausgezeichnete Hydratisierungsbeständigkeit und eine erhöhte Dichte und Festigkeit. Außerdem ist seine Nutzungsdauer (Anzahl von Gebrauchszyklen) um eins höher.

[0059] Im erfindungsgemäßen Beispiel 4, bei dem die Wärmebehandlungstemperatur auf 600°C eingestellt war, ist die Druckfestigkeit dagegen auf 169 MPa vermindert, und die Anzahl der Gebrauchszyklen ist auf 6 vermindert. Außerdem ist das Verhältnis zwischen dem Aluminiumanteil in der Ziegelsteinplatte nach der Wärmebehandlung und dem Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung mit einem Wert von 68% wesentlich erhöht. Eine Erklärung könnte sein, dass im Vergleichsbeispiel 4 der Schmelz- und Reaktionsprozess von Aluminium aufgrund der relativ niedrigen Wärmebehandlungstemperatur unzureichend wird, so dass keine ausreichende Festigkeit erhalten werden kann. Die Vergleichsbeispiele 2 und 3, bei denen die Wärmebehandlungstemperatur auf 450°C und 550°C eingestellt war, zeigten die gleiche Tendenz.

[0060] Im Vergleichsbeispiel 5 wurde die Wärmebehandlungstemperatur auf 850°C eingestellt, aber die im Hydratisierungstest gemessene Gewichtserhöhungsrates betrug 1,1% und lag damit außerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs. Im Vergleichsbeispiel 5 war das Verhältnis zwischen dem Aluminiumanteil in der Ziegelsteinplatte nach der Wärmebehandlung und dem Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung auf 16% vermindert. Dies könnte darauf hinweisen, dass übermäßig viel Aluminiumcarbid erzeugt wird. Außerdem nahm in Vergleichsbeispiel 1 die Haltbarkeit im Praxistest ab. D. h., dass durch eine übermäßig kleine Menge Restaluminium veranlasst wird, dass die Haltbarkeit tendenziell abnimmt. In Vergleichsbeispiel 6, bei dem die Wärmebehandlungstemperatur auf 1000°C eingestellt war, trat die gleiche Tendenz auf.

[0061] Vergleichsbeispiel 1 stellt ein herkömmliches, ungebranntes Produkt dar, und Vergleichsbeispiel 7 ein herkömmliches gebranntes Produkt, das nach dem Brennen mit Teer imprägniert wurde. In den Vergleichsbeispielen 1 und 7 nahm die Gaserzeugungsmenge auf 20,2 cm³/g bzw. 14,7 cm³/g zu.

[0062] Die in Tabelle 2 dargestellten erfindungsgemäßen Beispiele 5 bis 7 sind Ziegelsteinplatten, in denen eine Aluminium-Magnesium-Legierung verwendet wurde. Im Vergleich zu einer Ziegelsteinplatte, in der nur Aluminium verwendet wird, weist jedes der erfindungsgemäßen Beispiele 5 bis 7 eine ausreichende Festigkeit und eine ausgezeichnete Hydratisierungsbeständigkeit auf, auch wenn die Wärmebehandlungstemperatur relativ niedrig ist. Außerdem liegt das Verhältnis zwischen dem Aluminiumanteil in der Ziegelsteinplatte nach der Wärmebehandlung und dem Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung innerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs und wies die Ziegelsteinplatte eine ausgezeichnete Haltbarkeit auf.

[0063] Das erfindungsgemäße Beispiel 8 ist eine Ziegelsteinplatte, bei der eine feuerfeste Rohmaterialmischung verwendet wurde, die Aluminiumoxid-Magnesia-Spinell aufwies, das als das Rohmaterial auf Aluminiumoxidbasis beigemischt wurde. Das erfindungsgemäße Beispiel 8 wies ebenfalls eine ausreichende Haltbarkeit auf.

[0064] Die erfindungsgemäßen Beispiele 9 bis 12 sind Ziegelsteinplatten, die hergestellt werden, während die Aluminiumbeimischungsmenge und die Partikelverteilung der feuerfesten Rohmaterialmischung geändert wurden. Wenn der Aluminiumanteil nach der Wärmebehandlung größer oder gleich 5 Masse-% ist, wird die Haltbarkeit (die Anzahl von Gebrauchszyklen) im Vergleich zu dem Beispiel schlechter, in dem er kleiner ist als 5 Masse-%. Die Haltbarkeit liegt jedoch noch immer bei einem Wert, gemäß dem in der Praxis kein Problem verursacht wird.

[0065] Die in Tabelle 3 dargestellten erfindungsgemäßen Beispiele 15 und 16 sind Ziegelsteinplatten, bei denen Hochleistungs-Zirkondioxid-Mullit (Zirkondioxid-Mullit B) verwendet wird, wobei ein eutektischer Zirkondioxidkristall eine Korngröße von 1,0 µm oder weniger hat, und wobei ein Matrixglas in einer Menge von 5 Masse-% oder weniger enthalten ist. Im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Beispielen 13 und 14, in denen herkömmliches Zirkondioxid-Mullit (Zirkondioxid-Mullit A) verwendet wird, weisen die erfindungsgemäßen Beispiele 15 und 16 im Praxistest eine ausgezeichnete Haltbarkeit auf. Das in den erfindungsgemäßen Beispielen 13 und 14 verwendete Zirkondioxid-Mullit A weist als chemische Komponenten 44 Masse-% Al_2O_3 , 37 Masse-% ZrO_2 und 18 Masse-% SiO_2 auf, wobei ein Matrixglas in einer Menge von 0,9 Masse-% enthalten ist und ein eutektischer Zirkondioxidkristall eine Korngröße von 2,5 µm hat. Das in den erfindungsgemäßen Beispielen 15 und 16 verwendete Hochleistungs-Zirkondioxid-Mullit (Zirkondioxid-Mullit B) weist als chemische Komponenten 44 Masse-% Al_2O_3 , 37 Masse-% ZrO_2 und 18 Masse-% SiO_2 auf, wobei ein Matrixglas in einer Menge von 0,9 Masse-% enthalten ist und ein eutektischer Zirkondioxidkristall eine Korngröße von 0,2 µm hat.

[0066] Vergleichsbeispiel 9 ist eine Ziegelsteinplatte unter Verwendung einer feuerfesten Rohmaterialmischung, die kein Silizium, keinen Ton oder Lehm, kein Siliziumcarbid und kein Borcarbid aufweist. Wie in Tabelle 3 ersichtlich ist, weist Vergleichsbeispiel 9, gemessen im Hydratisierungstest, eine hohe Gewichtserhöhungsrates und eine schlechtere Hydratisierungsbeständigkeit als das erfindungsgemäße Beispiel 17 auf, das Silizium enthält und eine Kombination aus einem Phenolharz und einem Silizium(Silikon)harz als organisches Bindemittel verwendet.

Tabelle 1

	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4	Erfindungs- gemäßes Beispiel 1	Erfindungs- gemäßes Beispiel 2	Erfindungs- gemäßes Beispiel 3	Erfindungs- gemäßes Beispiel 4	Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6	Vergleichs- beispiel 7
Feuerfeste Rohmaterial- mischung (Masse-%)	Aluminiumoxid	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87
	Aluminium	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Aluminium-Magnesium-Legierung										
	Silizium	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Ton oder Lehm	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Siliziumcarbid	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Borcarbid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Graphit	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Phenolharz	2	2	2	2	2	4	2	2	2	2
	Silizium(Silikon)harz	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Partikelverteilung der feuerfesten Rohmaterial- mischung (Masse-%)	von 1 mm bis 3 mm	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	von 100 µm bis weniger als 1 mm	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	von 10 µm bis weniger als 100 µm	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	weniger als 10 µm	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Änderung des Aluminiumanteils	Aluminiumanteil nach Wärmebehandlung (Masse-%)	4,8	4,1	3,8	3,4	3,0	1,9	1,6	0,8	0,1	0,0
	Verhältnis zwischen dem Aluminiumanteil nach der Wärmebehandlung und dem Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung (%)	96	82	76	68	60	38	32	16	2	0
Wärmebehandlungsbedingungen	Wärmebehandlungstemperatur (°C)	200	450	550	600	650	700	750	850	1000	1200
	Teerimprägnierung	nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert
Testergebnis	Offene Porosität (%)	2,5	3,2	3,7	4,1	4,8	6,7	4,4	11,1	12,5	6,7
	Druckfestigkeit (MPa)	145	155	166	169	200	230	257	244	218	237
	Gaserzeugungsmenge (cm ³ /g)	20,2	8,0	7,7	7,5	7,2	6,8	6,6	4,5	2,8	14,7
	Gewichtserhöhungrate, gemessen im Hydratisierungstest	0,1	0,3	0,3	0,4	0,4	0,8	0,5	0,7	1,1	0,5
	Rauch und Geruch	X	○	○	○	○	○	○	○	○	X
Anzahl der Gebrauchszyklen im Praxistest	5	5	5	6	8	8	8	9	6	8	

* 1: Masse-%, die 100 Masse-% der feuerfesten Rohmaterialmischung beigemischt werden soll

Tabelle 2

	Erfindungs- gemäßes Beispiel 5	Erfindungs- gemäßes Beispiel 6	Erfindungs- gemäßes Beispiel 7	Erfindungs- gemäßes Beispiel 8	Erfindungs- gemäßes Beispiel 9	Erfindungs- gemäßes Beispiel 10	Erfindungs- gemäßes Beispiel 11	Erfindungs- gemäßes Beispiel 12
Feuerfeste Rohmaterial- mischung (Masse-%)	Aluminiumoxid	87	87	87	57	91	82	77
	Spinell				30			
	Aluminium				5	1	10	15
	Aluminium-Magnesium-Legierung	5	5	5				
	Silizium	2	2	2	2	2	2	2
	Ton oder Lehm	2	2	2	2	2	2	2
	Siliziumcarbid	2	2	2	2	2	2	2
	Borcarbid	1	1	1	1	1	1	1
	Graphit	1	1	1	1	1	1	1
	Phenolharz	4	4	4	4	2	2	2
Organisches Bindemittel *1 (Masse-%)	Silizium(Silikon)harz							
	von 1 mm bis 3 mm	30	30	30	30	35	15	25
	von 100 µm bis weniger als 1 mm	30	30	30	30	25	40	35
	von 10 µm bis weniger als 100 µm	20	20	20	20	10	20	30
	weniger als 10 µm	20	20	20	20	30	25	10
Änderung des Aluminiumanteils	Aluminiumanteil nach Wärmebehandlung (Masse-%)	1,5	1,2	0,6	2,4	0,5	5	7
	Verhältnis zwischen dem Aluminiumanteil nach der Wärmebehandlung und dem Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung (%)	60	48	24	48	50	50	47
Wärmebehandlungsbedingungen	Wärmebehandlungstemperatur (°C)	500	600	700	800	700	700	700
	Imprägnierungsbehandlung	nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert
Testergebnis	Offene Porosität (%)	3,5	4,1	4,6	8,0	5,1	3,2	3,5
	Druckfestigkeit (MPa)	220	265	286	223	267	275	285
	Gaserzeugungsmenge (cm ³ /g)	8	7,7	7,5	5,5	6,8	6,5	6,7
	Gewichtserhöhungsrage, gemessen im Hydratisierungstest	0,4	0,6	0,6	0,9	0,3	0,8	0,8
	Rauch und Geruch	○	○	○	○	○	○	○
	Anzahl der Gebrauchszyklen im Praxistest	8	8	8	8	8	7	7

* 1: Masse-%, die 100 Masse-% der feuerfesten Rohmaterialmischung beigemischt werden soll

Tabelle 3

	Erfindungs-gemäßes Beispiel 13	Erfindungs-gemäßes Beispiel 14	Erfindungs-gemäßes Beispiel 15	Erfindungs-gemäßes Beispiel 16	Erfindungs-gemäßes Beispiel 17	Vergleichs-beispiel 9
Aluminiumoxid	67	47	67	47	72	74
Zirkoniumdioxid-Mullit A	20	40			20	20
Zirkoniumdioxid-Mullit B			20	40		
Aluminium	5	5	5	5	5	5
Silizium	2	2	2	2	2	
Ton oder Lehm	2	2	2	2	2	
Siliziumcarbid	2	2	2	2	2	
Borcarbid	1	1	1	1	1	
Graphit	1	1	1	1	1	1
Phenolharz	2	2	2	2	2	4
Silizium(Silikon)harz	2	2	2	2	2	
von 1 mm bis 3 mm	30	30	30	30	30	30
von 100 µm bis weniger als 1 mm	30	30	30	30	30	30
von 10 µm bis weniger als 100 µm	20	20	20	20	20	20
weniger als 10 µm	20	20	20	20	20	20
Aluminiumanteil nach Wärmebehandlung (Masse-%)	2,4	1,8	2	1,3	2,4	2,4
Verhältnis zwischen dem Aluminiumanteil nach der Wärmebehandlung und dem Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung (%)	48	36	40	26	48	48
Wärmebehandlungsbedingungen	700	700	700	700	700	700
Imprägnierungsbehandlung	nicht imprägniert	nicht imprägniert				
Teilergebnis	5,1	4,8	4,3	4	3,9	3,6
Offene Porosität (%)	261	272	274	278	222	217
Druckfestigkeit (MPa)	5,5	6,8	6,5	6,7	5,5	5,5
Gaserzeugungsmenge (cm ³ /g)	0,4	0,4	0,5	0,6	0,9	1,5
Gewichtserhöhungsrates, gemessen im Hydratisierungstest	○	○	○	○	○	○
Rauch und Geruch	○	○	○	○	○	○
Anzahl der Gebrauchszyklen im Praxistest	8	8	9	9	7	6

* 1: Masse-%, die 100 Masse-% der feuerfesten Rohmaterialmischung beigemischt werden soll

Zusammenfassung

Ziegelsteinplatte und Verfahren zu ihrer Herstellung

[0067] Durch die vorliegende Erfindung wird eine Ziegelsteinplatte bereitgestellt, die während des Gebrauchs eine geringe Menge Rauch und Gas mit einem beißenden Geruch erzeugt und eine hohe Haltbarkeit aufweist. Eine erfindungsgemäße Ziegelsteinplatte wird erhalten durch Hinzufügen eines organischen Bindemittels zu einer feuerfesten Rohmaterialmischung, die 0,5 bis 20 Masse-% Aluminium und/oder Aluminiumlegierung enthält, Kneten der Mischung mit dem organischen Bindemittel, Formen der gekneteten Mischung zu einem Formkörper und Wärmebehandeln des Formkörpers bei einer Temperatur von 400 bis 1000°C, wobei die Ziegelsteinplatte hergestellt wird, ohne dass sie nach der Wärmebehandlung mit einem kohlenstoffhaltigen flüssigen Material wie Teer oder Pech imprägniert wird. Die Ziegelsteinplatte weist eine Druckfestigkeit von mindestens 180 MPa und eine Gewichtserhöhungsrates von 1% oder weniger, gemessen in einem Hydratisierungstest unter Verwendung eines Autoklaven, auf.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2000-94121 A [0007]
- JP 1-313358 A [0007]
- JP 11-199328 A [0007]
- JP 2009/051632 [0037]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Standard JIS-R 2205 [0055]
- Standard JIS-R 2206 [0055]

Patentansprüche

1. Ziegelsteinplatte, die erhalten wird durch:
Hinzufügen eines organischen Bindemittels zu einer feuerfesten Rohmaterialmischung, die 0,5 bis 20 Masse-% Aluminium und/oder Aluminiumlegierung enthält;
Kneten der Mischung mit dem organischen Bindemittel;
Formen der gekneteten Mischung in einen Formkörper; und
Wärmebehandeln des Formkörpers bei einer Temperatur von 400 bis 1000°C,
wobei die Ziegelsteinplatte erhalten wird, ohne dass sie nach der Wärmebehandlung mit einem kohlenstoffhaltigen flüssigen Material wie Teer oder Pech imprägniert wird, und
wobei die Ziegelsteinplatte eine Druckfestigkeit von mindestens 180 MPa und eine Gewichtserhöhungsrate von 1% oder weniger aufweist, gemessen in einem Hydratisierungstest unter Verwendung eines Autoklaven.
2. Ziegelsteinplatte nach Anspruch 1, wobei die Temperatur für die Wärmebehandlung im Bereich von 400 bis 800°C liegt.
3. Ziegelsteinplatte nach Anspruch 1 oder 2, wobei das organische Bindemittel eine Kombination aus einem Phenolharz und einem Silizium(Silikon)harz enthält.
4. Ziegelsteinplatte nach Anspruch 3, wobei die Ziegelsteinplatte Aluminium in einer Menge von 0,5 bis 3,5 Masse-% enthält.
5. Ziegelsteinplatte nach Anspruch 4, wobei die Ziegelsteinplatte Gas in einer Menge von 0,5 bis 8 cm³/g, gemessen bei 1000°C, erzeugt und eine offene Porosität von 2 bis 10% aufweist.
6. Verfahren zum Herstellen einer Ziegelsteinplatte, mit den Schritten:
Hinzufügen eines organischen Bindemittels zu einer feuerfesten Rohmaterialmischung, die 75 bis 97 Masse-% eines Rohmaterials auf Aluminiumoxidbasis, 0,5 bis 20 Masse-% Aluminium und/oder Aluminiumlegierung und 0,1 bis 15 Masse-% eines oder mehrerer Komponenten enthält, die aus Silizium, Ton oder Lehm, Siliziumcarbid und Borcarbid ausgewählt werden;
Kneten der Mischung mit dem organischen Bindemittel;
Formen der gekneteten Mischung in einen Formkörper; und
Wärmebehandeln des Formkörpers, wobei die Wärmebehandlung unter Bedingungen ausgeführt wird, gemäß denen ermöglicht wird, dass ein Verhältnis zwischen dem Aluminiumanteil in der Ziegelsteinplatte nach der Wärmebehandlung und dem Aluminiumanteil in der feuerfesten Rohmaterialmischung im Bereich von 20 bis 60% liegt,
wobei die Ziegelsteinplatte hergestellt wird, ohne dass sie nach der Wärmebehandlung mit einem kohlenstoffhaltigen flüssigen Material wie Teer oder Pech imprägniert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die feuerfeste Rohmaterialmischung als das Rohmaterial auf Aluminiumoxidbasis 10 bis 40 Masse-% Hochleistungs-Zirkondioxid-Mullit aufweist, das durch einen Verschmelzungsprozess erhalten wird, wobei das Zirkondioxid-Mullit kristallines Zirkondioxid und Mullit als Hauptkomponenten aufweist, und wobei der Rest aus Korund und/oder Matrixglas besteht, und wobei das kristalline Zirkondioxid einen eutektischen Zirkondioxidkristall mit einer Korngröße von 1,0 µm oder weniger enthält und das Matrixglas in einer Menge von 5 Masse-% oder weniger enthalten ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen