

DK 666.762.11.014 : 666.762.11.018 : 546.621'284 : 669.1

## Untersuchung und Beurteilung von Tonerdesilikatsteinen mit mehr als 50% $\text{Al}_2\text{O}_3$ für den Einsatz in der Eisenhüttenindustrie

Birgit Oberfeuer und Manfred Koltermann, Dortmund \*

Untersuchung von 45 Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Rohstoffprobleme. Druckfließen. Heißdruck- und Heißbiegefestigkeit. Temperaturwechselbeständigkeit. Betriebserfahrungen und Eingangskontrolle. Beurteilung und Klassifikation. Vergleich technologischer Eigenschaften mit anderen Steinqualitäten.

Investigation of 45 bricks with more than 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Raw material problems. Creep at high temperatures. Hot crushing strength. Hot modulus of rupture; Temperature shock resistance. High alumina bricks in the iron and steel industry. Control of incoming material. Classification of high alumina refractories. Comparison of laboratory results with other refractory materials.

Etude de 45 briques à plus de 50% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Problèmes de matières premières. Fluage sous charge. Résistance à l'affaissement sous charge et à la flexion à chaud. Résistance aux chocs thermiques. Expérience industrielle des briques à haute teneur en alumine et contrôle à la livraison. Estimation et classification. Comparaison des propriétés technologiques avec celles d'autres types de briques.

In den letzten zehn Jahren sind hochwertige Tonerdesilikat- und Korundsteine in Öfen der Eisenhüttenindustrie in zunehmendem Maße eingesetzt worden. Diese Entwicklung wird sich voraussichtlich auch in den nächsten Jahren fortsetzen (1), (2). Sie hat dazu geführt, daß heute ein großes Angebot von Steinen mit 50 bis 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für verschiedene Einsatzmöglichkeiten vorliegt.

Diese Arbeit gibt an Hand eigener Untersuchungen eine Übersicht über die Eigenschaften von 45 Qualitäten. Dabei werden Laborergebnisse und betriebliche Erfahrungen gegenübergestellt. Auf der Grundlage dieser Resultate werden hinsichtlich der Beurteilung und Klassifikation Kriterien entwickelt, die den Mitarbeitern der im Hüttenwerk mit feuerfesten Baustoffen befaßten Abteilungen einen besseren Überblick über die technologischen Eigenschaften der hochtonerdehaltigen Werkstoffe geben sollen.

Auf eine eingehende Diskussion über die umfangreiche Literatur wird verzichtet. Hingewiesen sei hier lediglich auf die zusammenfassenden Übersichten von K. Konopicky (3) und W. H. Gitzen (4).

In dieser Arbeit werden folgende Themen behandelt:

Technologische Untersuchung und Beurteilung der Steine;

Eingangskontrolle und Betriebserfahrungen;

Möglichkeiten der Klassifikation von Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

Vergleich der Eigenschaften von Steinen mit Gehalten von 50 bis 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit denen anderer feuerfester Baustoffe.

### 1. Technologische Untersuchung und Beurteilung von feuerfesten Steinen mit mehr als 50% $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die Eigenschaften der Steine hängen von der Qualität und Gleichmäßigkeit der verwendeten

Rohstoffe ab. In den vergangenen Jahren hat es hinsichtlich der Qualität und ausreichenden Versorgung mit Rohstoffen einige Probleme gegeben, auf die J. C. Hicks (5) hinweist. Eine Übersicht über den für 1975 geschätzten Verbrauch und die voraussichtlich im Jahre 1980 erforderlichen Rohstoffe für hochwertige Tonerdesilikat- und Korundsteine gibt Tabelle 1. Die Sillimanit-Gruppe enthält zu 45 bis 55% Steine aus Kyanit, zu 30 bis 40% Sillimanit- und zu 10 bis 20% Andalusitsteine.

Die Angaben in Tabelle 1 geben nur ungefähre Anhaltspunkte. In Zukunft ist in verstärktem Maße mit der Verwendung synthetischer oder technisch vorbehandelter Rohstoffe zu rechnen. Es muß dabei in Betracht gezogen werden, daß einige Lagerstätten bereits erschöpft sind, und daß gleichzeitig die Anforderungen an die Gleichmäßigkeit der Rohstoffe steigen.

**Tabelle 1**

Weltverbrauch an Rohstoffen in t (geschätzt)  
für feuerfeste Baustoffe mit mehr als  
50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für 1975 und 1980

	1975	1980
Gebannter Bauxit für feuerfeste Baustoffe	1.200.000	1.800.000
Kyanit, Sillimanit, Andalusit	600.000	800.000
Korund (calciniert, tabular, geschmolzen)	450.000	600.000
Synthetischer Mullit	200.000	300.000

Die Eigenschaften der Rohstoffe werden in mehreren Arbeiten behandelt. Über die Gewinnung und das Brennverhalten von Bauxit berichten G. Winkhaus u. a. (6), J. G. Lindsay (7), R. H. Tiesta (8).

\*Hoesch Hüttenwerke AG, Dortmund



Untersuchungen über die Eigenschaften von synthetischem Mullit sind besonders in den letzten fünf Jahren durchgeführt worden (9), (10), (11).

G. Rehfeld und W. Krönert (12) berichten unter Angabe zahlreicher Literaturhinweise über mineralogische und technologische Eigenschaften von Sillimanit, Andalusit und Kyanit.

Von dem Verhalten des Rohstoffes und dem Herstellungsverfahren werden die Eigenschaften des Fertigerzeugnisses bestimmt. Die Art der Bindung und die Brenntemperatur sind dabei wesentlich für die chemischen, mineralogischen und technologischen Eigenschaften der Steine. An Hand einer ausführlichen Literaturübersicht erörtert Th. Chvatal (13) den heutigen Stand der Phosphatbindung. Die Teerimprägnierung und zusätzliche Temperung von Tonerdesilikatsteinen, die Mullitbindung von Korundsteinen sowie die zusätzlichen Imprägnierungen mit anorganischen und organischen Stoffen zur Verbesserung der Alkalibeständigkeit sollen hier erwähnt werden (14), (15), (16).

### 1.1. Ergebnisse der chemischen und technologischen Untersuchungen

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der Untersuchung von 45 Qualitäten. Die Angaben über die verwendeten Rohstoffe beziehen sich auf Auskünfte der Hersteller und auch auf eigene mineralogische Untersuchungen am Fertigprodukt (17), das in die Gruppen Korund-, Mullit- (Mullit, Sillimanit, Kyanit, Andalusit) und Bauxitsteine eingeteilt wurde. Ergänzend sind Werte für einen „Spinnellstein“ angegeben. Überwiegend wurden gebrannte Steine untersucht. Unter Bemerkungen werden Hinweise auf Bindungen gegeben. In den meisten Fällen beruhen die nicht statistisch abgesicherten Angaben auf mehreren Bestimmungen an einer Qualität. Die bisher gesammelten Betriebserfahrungen haben gezeigt, daß die Resultate eine ausreichende Grundlage für die Beurteilung und Klassifikation dieser Steinqualitäten bilden.

#### 1.1.1. Das Erweichungsverhalten bei Temperaturen bis 1500 °C. Druckfließen, Heißdruck- und Heißbiegefestigkeit

Von den Verfahren zur Beurteilung des Erweichungsverhaltens sind vor allem das Druckfließen und die Heißbiegefestigkeit in den Laboratorien der Eisenhüttenindustrie weit verbreitet. Auch die Heißdruckfestigkeit wird wegen ihres hohen Ausgabewertes für spezielle Verwendungszwecke vorgesehen. Die Torsionsprüfung hat dagegen nur Bedeutung im Bereich der Entwicklung neuer Werkstoffe und der Untersuchung von Verformungseigenschaften. Über vergleichende Untersuchungen Druckerweichung – Heißbiegefestigkeit berichtet P. Mehlem (18). G. Provost und H. Le Doussal (19) untersuchten das Fließverhalten in verschiedenen Ofenatmosphären. Da-

nach werden Korundsteine von der Ofenatmosphäre nur unwesentlich beeinflusst. Im Vergleich zu Untersuchungen in Normalatmosphäre zeigen dagegen Erzeugnisse auf  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Basis in Wasserstoff-, Kohlenoxid- und Mischgasatmosphäre ( $\text{H}_2\text{-N}_2\text{+CO}_2$ ) in einigen Fällen ein wesentlich höheres Fließen. Über Druckfließversuche an hochtonerdehaltigen Steinen als Verfahren zur praxisnahen Beurteilung wird in weiteren Arbeiten (20), (21) berichtet.

Die vorliegenden Druckfließuntersuchungen wurden nach einem Verfahren durchgeführt, das in (22) beschrieben ist. Bei einer Auf- und Abheißgeschwindigkeit von 4 °C/min zwischen 1000 – 1500 – 1000 °C wurde mit einer von Versuchsbeginn an aufgegebenen Belastung von 2 kp/cm<sup>2</sup> gearbeitet. Die Auswertung der Diagramme – verbunden mit einer Übersicht über die Bedeutung dieses Verfahrens für die Auswahl von Torpedopfannensteinen – wird ausführlich in (23) erörtert.

#### 1.1.2. Vergleich zwischen Heißdruck- und Heißbiegefestigkeitsuntersuchungen

Werte über vergleichende Messungen an Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen oberhalb 1400 °C sind bisher nur in sehr begrenztem Umfang vorhanden.

Bei den in oxidierender Atmosphäre vorgenommenen Heißdruckfestigkeitsuntersuchungen wurden mindestens zwei Bestimmungen je Qualität an zylindrischen Proben nachstehender Abmessungen durchgeführt:

Durchmesser	36 ± 0,3 mm
Höhe	36 ± 0,3 mm.

Bis 1500 °C betrug die Aufheizgeschwindigkeit 5 °C/min, die Haltezeit bei der Prüftemperatur lag bei 20 Minuten. Die Probekörper wurden dann stoßfrei mit einer Kraftsteigerung von 20 kp/cm<sup>2</sup>/sec bis zum Bruch oder bis zu einer Stauchung um 10% belastet.

Um die Kapazität der Prüfanlage zu erhöhen, ist ein „Ofenkarussell“ mit drei Öfen entwickelt worden, wie es Abb. 1 zeigt. An einem Ofen ist die Beobachtung des Probekörpers während der Druckprüfung möglich (Abb. 2).

Die Prüfung der Heißbiegefestigkeiten erfolgte in oxidierender Atmosphäre. Mindestens vier Bestimmungen je Qualität wurden an quadratischen Probekörpern folgender Abmessungen durchgeführt:

Länge	120 ± 3,0 mm
Höhe	25 ± 0,5 mm
Breite	25 ± 0,5 mm.

Die Proben wurden stoßfrei belastet mit einer Kraftsteigerung von 15 bis 20 kp/cm<sup>2</sup> bis zum Bruch bei 1500 °C.

Über die Prüfung der Heißbiegefestigkeit an Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  berichten E. D. Miller, B. Davies (24) und M. Palfreyman (25). Für 1400 °C werden dabei für Korund- und Mullit-



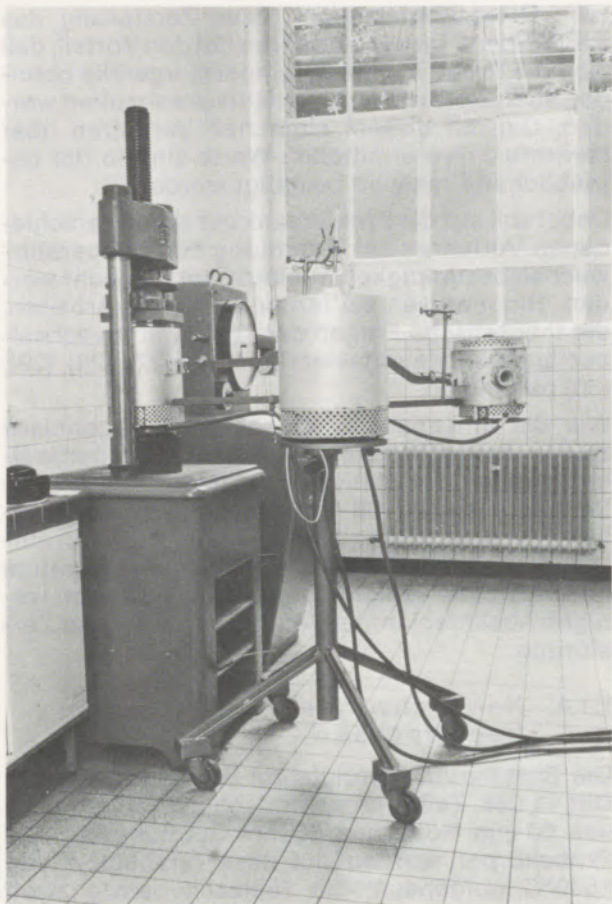


Abb. 1

Prüfanlage zur Bestimmung der Heißdruckfestigkeit  
bis 1500 °C mit drei Öfen

steine Werte von 70 bis 150 kp/cm<sup>2</sup> und für 1500 °C Werte von 25 bis 100 kp/cm<sup>2</sup> angegeben. Für Bauxitsteine beschreibt J. G. Lindsay (7) umfangreiche Arbeiten zur Qualitätsverbesserung. Er zeigt dabei den Zusammenhang zwischen Brenntemperatur, Rohdichte und Heißbiegefestigkeit. Danach liegt die Heißbiegefestigkeit bei 1400 °C für verschiedene Bauxitsteine im Bereich von 200 bis 400 kp/cm<sup>2</sup>. Die Werte mit mehr als 300 kp/cm<sup>2</sup> werden von bei 1700 °C gebrannten Steinen mit hoher Rohdichte (3,15 g/cm<sup>3</sup>) erreicht.

Die Ergebnisse von Vergleichsuntersuchungen (26) an 24 Steinen und einem Silikastein sind aus Abb. 3 zu ersehen. Unter anderem wurden Heißdruck- und Heißbiegefestigkeiten bei 1500 °C bestimmt. Ergänzt werden konnten die vorliegenden Resultate durch Untersuchungen an vier Qualitäten für den Temperaturbereich 1000 bis 1500 °C (Abb. 4).

Sowohl die Heißdruck- als auch die Heißbiegefestigkeit geben zusätzliche Informationen über das Druckfließen im Hinblick auf das mechanische Verhalten der Steine bei hohen Temperaturen. Der Vorteil der Heißbiegefestigkeitsprüfung liegt darin, daß je nach Konstruktion des Gerätes bis zu 50 Prüfungen pro Tag durchgeführt werden

können. Bei der Heißdruckfestigkeit ist dagegen nur eine Prüfung täglich in einem Ofen möglich.

Wie Abb. 3 zeigt, sind die Werte für die Heißdruckfestigkeit bei nahezu allen Qualitäten höher als die der Heißbiegefestigkeit. Der Vorteil der Heißdruckfestigkeit liegt in der besseren Klassifizierung der Qualitäten. In Abb. 3 werden dabei drei Bereiche der Festigkeit bei 1500 °C unterschieden:

0–100, 100–200, >200 kp/cm<sup>2</sup>.

### 1.1.3. Die Temperaturwechselbeständigkeitsprüfung

Für die Prüfung wird ein elektrisch beheizter Röhrenofen verwendet. In den auf 1350 °C aufgeheizten Ofen werden die Proben (200 mm Länge, 35 mm quadratischer Querschnitt) so eingehängt, daß sie sich in einem Temperaturgefälle befinden. Wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, wird die Temperatur an drei Stellen mit Thermoelementen gemessen. Nach etwa 20 Minuten hat das Thermoelement Nr. 1 eine Temperatur von 1350 °C, die zehn Minuten gehalten wird. Anschließend wird der Probekörper mit der heißen Seite zehn Minuten auf eine wassergekühlte Kupferplatte gestellt. Nach einer Überprüfung der Probe auf Risse und Abplatzungen wird der Versuch wiederholt. Wenn keine Abplatzungen festgestellt werden, wird der Versuch nach 20 Abschreckungen abgebrochen. Im Versuchsprotokoll werden zwei Werte angege-

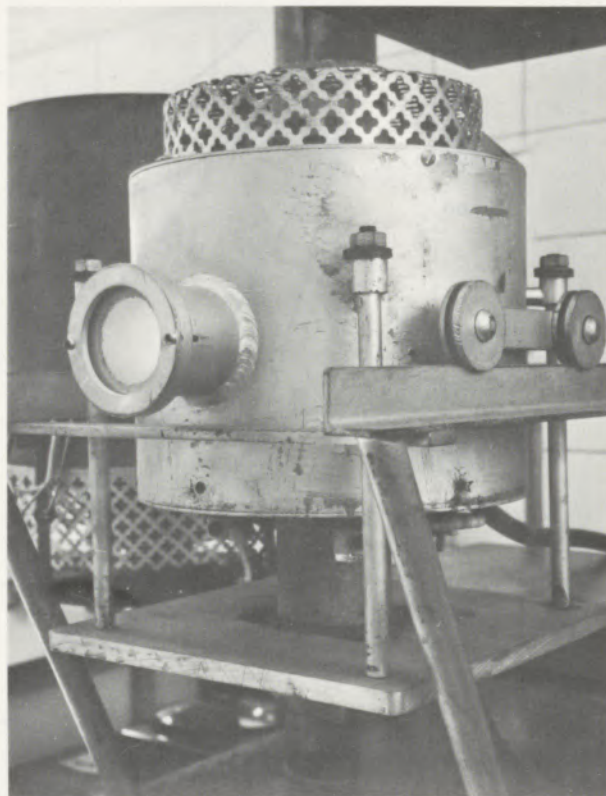


Abb. 2

Bestimmung der Heißdruckfestigkeit:  
Ofen mit Schauloch zum Beobachten der Probe



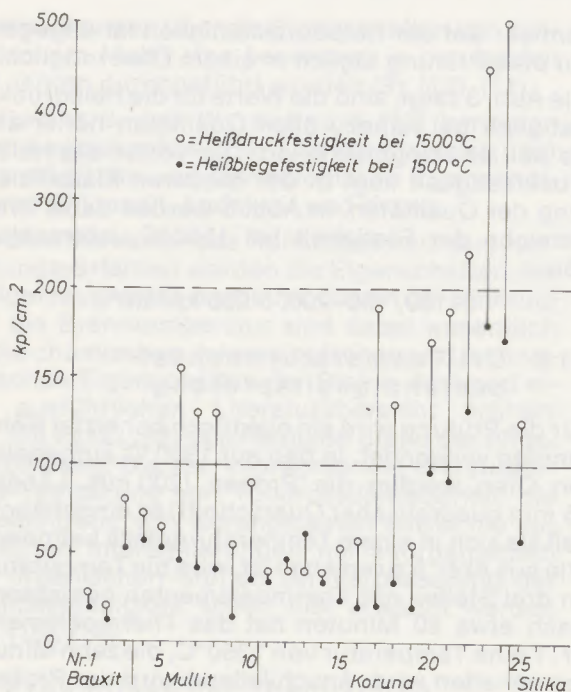


Abb. 3  
Ergebnisse einer Vergleichsuntersuchung  
Heißdruck-Heißbiegefestigkeit bei 1500°C an 24 Steinen  
mit mehr als 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und einem Silikastein

ben: Risse/Abplatzungen bzw. Zerstörung des Prüfkörpers. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß sich die Probe in einem Temperaturgefälle befindet, so daß praxisnahe Verhältnisse simuliert werden. Die mit diesem einfachen Verfahren über mehrere Jahre ermittelten Werte sind in der betrieblichen Praxis oft bestätigt worden.

Dabei soll auf die Problematik der vielen verschiedenen Verfahren zur Ermittlung der Temperaturwechselbeständigkeit aufmerksam gemacht werden. Hingewiesen sei ferner auf einige Arbeiten, die theoretische Fragen der Temperaturwechselbeständigkeit feuerfester Baustoffe (27), (28), (29), (30) behandeln.

Wie die in Tabelle 2 angegebenen Ergebnisse zeigen, erstrecken sich die Werte über einen weiten Bereich. Bei einigen Qualitäten wurden die Versuche bis zu 80 Abschreckungen weitergeführt, ohne daß Haarrisse oder Abplatzungen auftraten. Andere Qualitäten – auch hochwertige Korundsteine – zeigten dagegen schon nach wenigen Abschreckungen Abplatzungen bis zur Zerstörung.

#### 1.1.4. Nachschwinden/ Nachwachsen

Die Bestimmung erfolgte auf der Grundlage von DIN 51 066, Teil 1, an zylindrischen Probekörpern von 60 mm Höhe und 50 mm Durchmesser. Die Probekörper wurden auf eine Temperatur von 1500°C aufgeheizt; die Haltezeit betrug zwölf Stunden.

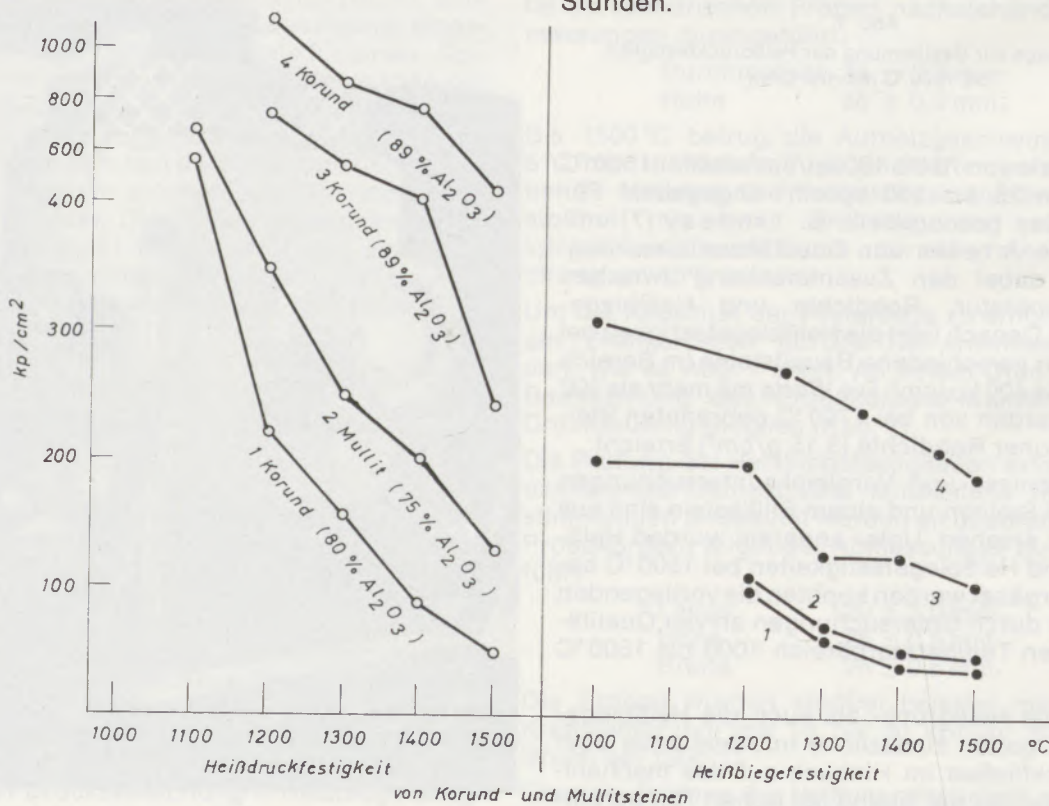


Abb. 4  
Vergleich von Heißdruck- und Heißbiegefestigkeiten von Korund- und Mullitsteinen  
im Bereich von 1000 bis 1500°C



Tabelle 2

Nr.	Chemische Zusammensetzung										Rein- dichte	Roh- dichte	offene Poren	Gesamt- Poren	Kalt- druckfestigkeit bei 1500 °C	Heiß- druckfestigkeit bei 1500 °C	Heißbiege- festigkeit bei 1500 °C	Druck- fließen	Nachschwin- den/-wachsen	Temperatur- wechselbest.	Rohstoff	Herkunftsland	Bemerkungen
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O													
1	9,1	87,4	0,40	0,68	0,14	0,35	-	n. b.	0,68	0,48	3,63	2,90	17,6	20,2	>3000	15	n. b.	0,015	+0,3	-/2	Korund	Belgien	
2	8,4	89,5	<0,10	0,90	0,30	0,20	-	n. b.	0,28	0,04	3,63-3,71	2,87-2,98	14,1-17,4	19,9-20,9	800-1000	130-180	80-100	0,003	+0,2	>20	Korund	Deutschland	
3	7,5	91,0	<0,10	0,52	0,20	<0,10	-	n. b.	0,23	0,04	3,70	2,99	16,8	19,2	>1200	300-330	90	0,000	+0,2	>20	Korund	Deutschland	
4	11,0	86,0	0,64	1,14	0,20	0,62	-	n. b.	0,19	0,04	3,55	2,88	17,5	18,9	1300-1600	160-250	95-100	0,003	+1,3 bis +1,8	>20	Korund	Deutschland	
5	1,8	84,3	0,16	0,44	0,11	0,76	10,7	n. b.	0,38	1,18	3,90	3,18	18,1	18,6	700-800	55	20	0,019	0,0 bis +0,3	>30	Korund	Deutschland	
6	3,8	88,7	1,50	1,00	0,14	0,18	4,5	n. b.	0,14	0,06	3,88	3,27	14,7	15,9	1000-1200	50-70	20	0,006	n. b.	8/30	Korund	Deutschland	
7	12,0	84,0	0,59	0,54	0,10	0,28	2,3	n. b.	0,27	0,05	3,57	2,95	16,2	17,3	1300-1450	140	n. b.	0,002	n. b.	>20	Korund	Deutschland	
8	0,1	98,2	<0,05	0,95	0,13	<0,05	-	n. b.	0,09	0,30	3,95	3,02-3,17	19,7-23,0	19,8-23,3	400-900	135-195	n. b.	0,004-0,007	0,0 bis +0,5	>30	Korund	Deutschland	
9	15,7	82,3	0,64	0,64	0,18	0,08	-	n. b.	0,17	0,17	3,47	2,65	22,8	23,6	600-650	50-60	20-25	0,014	0,0 bis +0,2	>75	Korund	Deutschland	
10	9,1	89,1	0,36	0,81	0,13	0,04	-	n. b.	0,14	0,15	3,69	3,09	15,5	16,2	1400-1600	180-190	80-135	0,001	+0,5	>65	Korund	Deutschland	
11	8,5	89,9	0,36	0,66	0,12	0,04	-	n. b.	0,13	0,13	3,66	3,03	16,7	17,3	1800-2100	650-750	180	0,000	n. b.	>50	Korund	Deutschland	
12	8,1	89,0	1,15	0,86	0,20	0,21	-	n. b.	0,20	0,14	3,68	2,78-2,93	19,3-23,0	20,2-23,7	500-1400	110-180	15-25	0,002-0,004	0,0	16/>20	Korund	Deutschland	
13	16,3	81,3	0,88	0,74	0,10	0,07	-	n. b.	0,24	0,18	3,43	2,65	20,9	22,7	500-550	70	n. b.	0,038	n. b.	n. b.	Korund	Deutschland	
14	14,3	82,7	0,80	1,07	0,20	0,17	-	n. b.	0,27	0,35	3,46	2,75	19,2	20,4	1000	45-75	40-65	0,019	+1,3 bis +2,0	27/38	Korund	Deutschland	chem. geb. und gebrannt
15	8,9	89,0	0,50	0,60	0,10	<0,10	-	n. b.	0,44	0,19	3,68	2,86	16,6-21,1	17,4-22,4	700-1400	30-60	30-35	0,02-0,03	+0,5 bis +0,8	>50	Korund	Deutschland	
16	11,7	86,5	0,31	0,43	0,10	0,04	-	n. b.	0,36	0,14	3,59	3,05	14,0	15,1	>2500	170	n. b.	0,001	0,0	3/4	Korund	Frankreich	
17	12,3	85,8	0,20	1,03	0,16	0,11	-	n. b.	0,24	0,05	3,59	2,90	14,9	19,2	850	80	n. b.	0,002	n. b.	>20	Korund	Großbritannien	
18	8,8	89,4	0,28	0,36	0,10	0,05	-	n. b.	0,28	0,16	3,64	3,04	14,6	16,6	900-1000	170	n. b.	0,003	n. b.	>25	Korund	Italien	
19	4,3	94,8	0,03	0,21	0,25	<0,10	-	n. b.	0,26	0,02	3,82	3,30	11,9	13,6	>2000	>500	105-140	n. b.	n. b.	22/>30	Korund	Japan	
20	8,4	90,6	0,16	0,34	0,20	0,10	-	n. b.	0,25	0,26	3,66	2,95	16,8	19,4	>1000	210	n. b.	n. b.	n. b.	>30	Korund	Japan	
21	7,3	91,0	<0,10	0,90	0,20	0,01	-	n. b.	0,24	0,01	3,72	3,09	13,7	17,0	>1200	240-250	160	0,000	+0,5	16/>20	Korund	Schweden	
22	25,1	70,4	1,62	1,29	0,23	0,22	-	n. b.	n. b.	n. b.	3,22	2,60	17,4	18,0	>1000	50-75	50-60	0,01-0,04	+0,3	38/50	Mullit	Deutschland	
23	25,0	71,0	1,30	1,13	0,10	0,12	-	n. b.	0,24	0,55	3,29	2,63	19,1	20,2	700-1300	80-115	50	0,004	+0,5 bis +1,2	>20	Andalusit?	Deutschland	
24	35,0	62,7	0,40	0,94	0,16	0,15	-	n. b.	0,11	0,28	3,08	2,64	13,2	14,2	700-1000	60	30-40	0,006 <sup>4)</sup>	0,0 bis +0,2	>20	Sillimanit	Deutschland	
25	23,0	75,0	<0,10	0,91	<0,20	0,14	-	n. b.	0,24	0,06	3,15	2,53	19,0	19,8	1300-1400	130	40-45	0,001 <sup>5)</sup>	n. b.	10/17	Mullit	Deutschland	
26	23,7	74,6	0,24	0,28	0,17	0,07	-	n. b.	n. b.	n. b.	3,14	2,58	17,6	18,0	>1000	150	40-50	0,002	n. b.	-/10	Mullit	Deutschland	
27	35,5	61,5	0,38	1,78	0,20	0,14	-	n. b.	0,08	0,31	2,98	2,60	13,7	15,0	400-500	20-25	n. b.	0,024	+0,3	>20	Andalusit?	Deutschland	
28	29,4	68,3	0,33	1,00	0,16	0,27	-	n. b.	0,17	0,18	3,10	2,45-2,58	15,6-20,5	16,9-21,0	550-1000	150-170	n. b.	0,001	0,0	>50	Sillimanit	Großbritannien	
29	26,7	71,5	0,11	0,90	0,93	0,06	-	2,5	0,56	0,13	n. b.	2,84	1,30	n. b.	600-700	240-250	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Sillimanit	Großbritannien	chem. geb.
30	36,5	61,0	0,42	1,14	0,11	0,22	-	n. b.	0,19	0,29	2,98	2,56	11,9	14,2	1200-1450	20	n. b.	0,013	+0,2	>20	Andalusit?	Großbritannien	
31	36,5	61,0	0,44	1,05	0,10	0,13	-	n. b.	0,17	0,24	3,03	2,60	13,1	14,3	1150-1300	110	n. b.	0,006	0,0	>20	Andalusit?	Großbritannien	
32	23,5	74,0	<0,10	0,90	0,20	0,16	-	n. b.	0,21	0,25	n. b.	2,44	20,2	n. b.	900-950	120-130	n. b.	0,011	n. b.	>20	Mullit	Italien	
33	8,4	84,9	2,97	1,50	0,20	0,08	-	n. b.	0,05	0,13	3,66	2,98	23,4	23,6	650	n. b.	n. b.	0,045	n. b.	n. b.	Bauxit	Deutschland	
34	15,5	76,2	2,72	1,45	0,37	0,13	-	n. b.	0,31	0,26	3,49	2,80	18,2	19,7	750	10-15	n. b.	0,124	n. b.	>20	Bauxit	Deutschland	
35	10,0	82,5	2,70	1,57	0,20	0,12	-	2,5	0,04	0,04	3,60	2,81	19,8	21,9	450	n. b.	n. b.	0,198	n. b.	n. b.	Bauxit	Deutschland	chem. geb.
36	9,4	85,0	3,00	1,75	<0,20	0,25	-	n. b.	0,04	0,13	3,65	2,89	19,5	20,8	1000	40	30-35	n. b.	n. b.	n. b.	Bauxit	Deutschland	
37	22,0	71,5	3,45	1,45	0,20	0,26	-	n. b.	0,11	0,65	3,29	2,42	24,6	26,5	660	20-30	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Bauxit	Deutschland	
38	7,2	87,0	3,29	0,90	0,40	0,30	-	n. b.	0,14	0,19	3,76	3,02	18,8	19,5	900	20-25	n. b.	0,12	n. b.	15/38	Bauxit	Deutschland	
39	8,9	86,5	2,35	1,60	0,21	0,11	-	n. b.	0,10	0,12	3,58	2,73	22,5	23,8	700-800	30-40	n. b.	0,13	n. b.	n. b.	Bauxit	Deutschland	
40	14,7	79,5	2,68	2,05	0,25	0,08	-	n. b.	0,38	0,11	3,48	2,76	20,2	20,6	700	n. b.	n. b.	0,084	n. b.	n. b.	Bauxit	Frankreich	
41	8,5	86,0	2,62	1,66	0,26	0,09	-	n. b.	0,45	0,07	3,68	2,82	22,8	23,5	650	n. b.	n. b.	0,255	n. b.	n. b.	Bauxit	Frankreich	
42	13,8	78,8	2,90	1,40	0,40	0,52	-	n. b.	0,04	0,10	3,51	2,69	23,0	23,4	800	n. b.	n. b.	0,048	n. b.	n. b.	Bauxit	Großbritannien	
43	7,7	86,5	3,10	1,74	0,14	0,06	-	n. b.	0,17	0,17	3,66	2,96	18,5	19,0	1000-1100	100-110	n. b.	0,025	-0,2	>20	Bauxit	Großbritannien	
44	20,8	73,0	2,95	2,05	0,20	<0,10	-	n. b.	0,07	0,24	n. b.	2,60	20,2	n. b.	700-800	25-30	n. b.	0,054	+4,2	>20	Bauxit	Schweden	
45	1,0	67,0	<0,10	0,82	0,65	30,0	-	n. b.	0,05	0,0	3,60	2,96	17,1	17,7	1100-1200	80-85	30-40	0,004	n. b.	n. b.	Spinell?	Deutschland	

1) in Temperaturintervallen 1500 - 1000 - 1500 °C, Belastung: 2 kp/cm<sup>2</sup>, Auf- und Abheizen: 4 °C/min, %/h s. (23); 2) nach 12<sup>h</sup> 1500 °C; 3) 1. Risse/zerstört, 1350 °C ↔ wassergekühlte Kupferplatte; 4) 25<sup>h</sup> 1400 °C, Belastung 4 kp/cm<sup>2</sup>; 5) 25<sup>h</sup> 1500 °C, Belastung 2 kp/cm<sup>2</sup>.



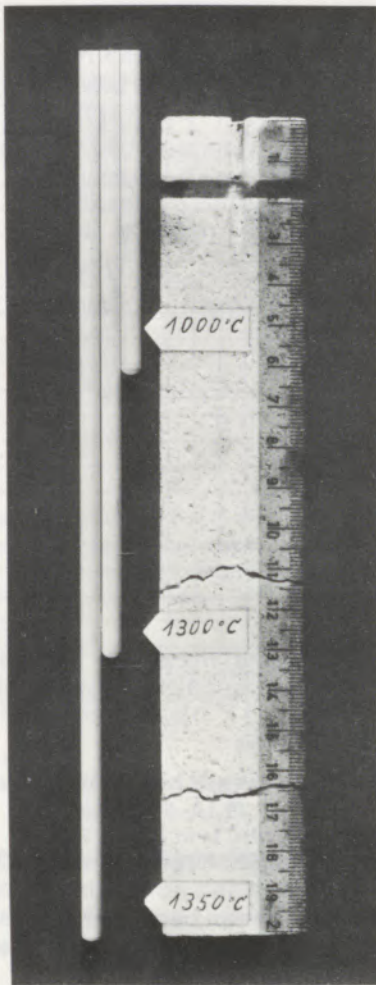


Abb. 5

Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit:  
Probekörper und Thermolemente im Ofenraum

Tabelle 2 zeigt, daß zwischen den verschiedenen Qualitäten erhebliche Unterschiede auftreten. Starkes Nachwachsen muß durchaus nicht mit Nachteilen beim Einsatz der Steine verbunden sein. So wurden z. B. mit einer keramisch-chemisch gebundenen Qualität, deren Nachwachsen 1,3 bis 2,0% betrug, in Torpedopfannen Haltbarkeiten von über 200.000 t transportiertes Roheisen erreicht. Die Art der Bindung oder der Mineralumwandlungen (z. B. bei Andalusit-, Kyanit-, Sillimanitsteinen) bestimmen das Nachwachsen oder Nachschwinden. K. A. Baab und J. M. Blackwood (16) stellten fest, daß phosphatgebundene Steine mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei hohen Temperaturen keine Volumenstabilität haben.

Für die Beurteilung der Steine ist es wesentlich zu wissen, wodurch Volumenänderungen hervorgerufen werden. Eine damit verbundene Veränderung des mineralogischen Aufbaus kann zu Gefügenderänderungen und sogar zu einer Zerstörung des Steines führen. Der Einsatz von Steinen mit hohen Werten für das Nachwachsen oder Nachschwinden muß für jeden Fall sorgfältig geprüft werden.

## 2. Betriebserfahrungen und Eingangskontrollen

Wie Tabelle 2 zeigt, haben hochtonerdehaltige Steine die unterschiedlichsten Eigenschaften. Im Bereich der Korundsteine schwanken die Werte für die Temperaturwechselbeständigkeit zwischen 2 und 75. Auch Porositäten, Heißdruck- und Heißbiegefestigkeiten bewegen sich in weiten Grenzen. Ähnliches gilt auch für Mullit-, Sillimanit-, Andalusit- und Kyanitsteine. Hier sind jedoch die Rohstoffe und Technologie für die Herstellung der Steine von großer Wichtigkeit. Beim Bauxitstein sind der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt und die Vorbehandlung des Rohstoffes für die Qualität der Steine von ausschlaggebender Bedeutung. Auch die mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen werden dadurch wesentlich beeinflusst. Die Werte für das Druckfließen liegen im Bereich von 0,025 bis 0,255%/Stunde. Bei diesen Differenzen wird die unterschiedliche Qualität der Bauxitsteine bei ähnlicher chemischer Zusammensetzung besonders deutlich (siehe Tabelle 2).

Für die Verwendung von Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  können keine allgemeinen Richtlinien gegeben werden. Der Einsatz hängt im wesentlichen von betrieblichen Faktoren ab, die von Werk zu Werk unterschiedlich sind. Über verschiedene Verwendungsmöglichkeiten berichtet D. H. Houseman (1), (2).

In Torpedopfannen werden heute Steine von 40 bis 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Erfolg eingesetzt (23), (31), (32), (33).

Bei der Auswahl der Steine wurden neben der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung die Heißdruckfestigkeit, das Druckfließen und die Temperaturwechselbeständigkeit als wesentliche Kriterien herangezogen.

In den letzten Jahren ist der Einsatz von Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in verschiedenen Bereichen des Hochofens erörtert worden (34) bis (38). So wurden z. B. Korundsteine auch in sogenannte „Stave Coolers“ eingegossen.

Eingehende Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß nicht nur Schamottesteine, sondern auch Steine im Bereich von 50 bis 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ebenfalls nitridgebundene SiC-Steine den Temperatur- und Druckbeanspruchungen beim Gießen und während des Abkühlens nur bedingt gewachsen sind. Da alle Steine Risse und Gefügeflockungen zeigen, sollte die Frage hinsichtlich einer Verbesserung der Gießtechnik geprüft werden. Dabei steht vor allem zur Diskussion, ob die Steine nicht mit einem organisch-anorganischen Mischkleber geklebt werden sollen (39).

Diese Ausführungen zeigen, daß die Auswahl geeigneter Qualitäten nur bei genauer Kenntnis der verfahrenstechnischen Vorgänge möglich ist. Im wesentlichen kommt es auf die Gleichmäßigkeit der verwendeten Steine und damit auf eine Eingangskontrolle an, die den Erfordernissen des Betriebes angepaßt ist.



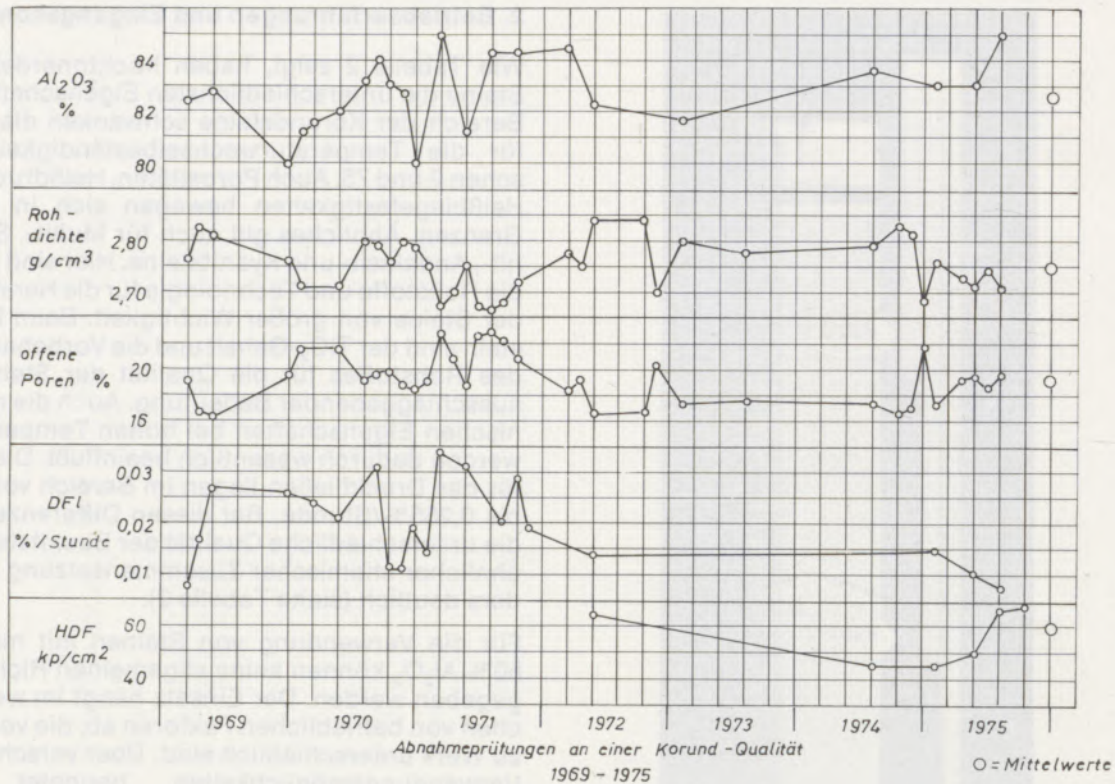


Abb. 6

Abnahmeprüfungen an einer Korundqualität 1969 bis 1975 (Qualität Nr. 14 in Tabelle 2)  
DFI = Druckfließen 1500 - 1000 - 1500 °C, Belastung 2 kp/cm<sup>2</sup>; HDF = Heißdruckfestigkeit bei 1500 °C

Am Beispiel einer seit 1969 in größerem Umfang eingesetzten Korundqualität (Abb. 6, Nr. 14 in Tabelle 2) wird das Ergebnis von Abnahmeuntersuchungen erklärt. Die Steine wurden bei Abnahmen stichprobenartig entnommen. Wenn man sich die Werte des Zeitraumes 1971 genauer ansieht, sind deutliche Veränderungen festzustellen. Während die damals ermittelten Druckfließwerte teilweise oberhalb 0,03%/h lagen, fielen die Rohdichten niedriger und die Porositäten höher aus. Die Abweichungen waren auf die derzeitigen verfahrenstechnischen Änderungen des Produktionsablaufes zurückzuführen. Die Abnahmebedingungen und das Produkt sollten immer gut aufeinander abgestimmt sein. Auch bei hochwertigen Qualitäten muß – von den durch die Prüftechnik bedingten Fehlern abgesehen – berücksichtigt werden, daß der vom Rohstoff abhängige

Hersteller nur in einem bestimmten, vor der Lieferung genau festgelegten Bereich Werte garantieren kann.

Tabelle 3 zeigt die Abweichungen von Heißdruckfestigkeitsprüfungen an zwei Qualitäten. Dabei wurden die Untersuchungen jeweils an vier Steinen aus einer Lieferung durchgeführt.

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse eines zwischen zwei Laboratorien gemachten Vergleichsversuches zum Druckfließverhalten der in Tabelle 2 angegebenen Qualität Nr. 24.

Die Werte dieser Abnahmeuntersuchungen belegen, daß die üblichen Prüfverfahren für Kontrolluntersuchungen geeignet sind, auch wenn eine statistische Absicherung der Resultate nicht im-

Tabelle 3

Bestimmung der Heißdruckfestigkeit bei 1500 °C an vier Steinen aus einer Lieferung

Qualität (aus Tabelle 2)	Nr. 14				Nr. 4			
	Stein	A	B	C	D	A	B	C
Heißdruckfestigkeit in kp/cm <sup>2</sup>	73	69	68	73	180	250	185	190
	74	70	69	70	170	210	185	190
	76				200			
	73				160			



**Tabelle 4**

Druckfließversuch  
Vergleich der Werte aus zwei Laboratorien  
mit je neun Proben

Versuchsbedingungen: 1400 °C,  
Belastung 4 kp/cm<sup>2</sup>,  
Haltezeit 25 Stunden  
Qualität Nr. 24 in Tabelle 2

Druckfließen in %/Stunde	Labor A	Labor B
0,0 – 0,05	0	1
0,05 – 0,10	2	0
0,10 – 0,15	2	3
0,15 – 0,20	4	1
0,20 – 0,25	1	3
0,25 – 0,35	0	1
	$\bar{x}$ 0,15	$\bar{x}$ 0,18

mer gewährleistet ist. Der Umfang der vorgesehenen Arbeiten ist der jeweiligen Kapazität der Laboratorien anzupassen.

### 3. Klassifikation von Steinen mit mehr als 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die bisherigen Erörterungen zeigen klar, wie notwendig eine Klassifikation der feuerfesten Steine mit mehr als 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist. Eine solche Klassifikation kann natürlich keine Qualitätsbeurteilung für bestimmte Verwendungszwecke sein, sie sollte sich vielmehr nur auf die typischen Eigenschaften mit dem Ziel einer Einteilung der Qualitäten beschränken.

Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt allein ist – wie auch J. R. Friedrichs (40) angibt – für die Klassifikation ohne Bedeutung. Auch die chemische Analyse erlaubt nur sehr begrenzte Aussagen über die Eigenschaften der Steine (41).

Eine Klassifikation, die als Basis für die technologische Beurteilung gedacht ist, müßte zumindest Angaben über den verwendeten Rohstoff und die Art der Bindung enthalten. Es sollte stets bedacht werden, daß die Prüfwerte und die Bewährung der Qualitäten im Betrieb von der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung und dem fertigungstechnischen Verfahrensgang abhängen. Dabei ist der Hersteller von den zur Verfügung stehenden Rohstoffen abhängig und muß seine Technologie der nicht immer einfachen Marktlage anpassen.

Eine Klassifikation kann keine umfassenden Angaben enthalten, sollte jedoch für eine gründliche Information sorgen. Folgende Qualitätsgruppen wären als Basis denkbar:

Gruppe 1: Steine mit 45 bis 55% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hergestellt aus verschiedenen Rohstoffen

Gruppe 2: Bauxitsteine

Gruppe 3: Mullitsteine

Gruppe 4: Korundsteine

Gruppe 5: Steine auf anderer Rohstoffbasis, wie z. B. Sillimanit, Kyanit, Andalusit

Gruppe 6: Steine, die zusätzlich ZrO<sub>2</sub>, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als eigenschaftsbestimmende Komponente enthalten.

Hinsichtlich zusätzlicher Angaben müßte wie folgt unterschieden werden:

keramische Bindung,  
chemische Bindung (organisch, anorganisch),  
chemisch-keramische Bindung,  
schmelzgegossene Steine,  
anorganisch imprägnierte Steine,  
organisch imprägnierte Steine,  
imprägnierte und getemperte Steine,  
oberflächenbeschichtete Steine.

Feuerfeste Baustoffe mit verstärkter Oberfläche, durch die in bestimmten Fällen die Festigkeit erhöht wird sowie der chemische und mechanische Verschleiß verlangsamt werden, sind bisher nur vereinzelt eingesetzt worden.

So kann sich z. B. die Biegefestigkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch kristalline Oberflächenschichten aus Calciumaluminat und Mullit um 65% erhöhen (42).

### 4. Vergleich der Eigenschaften von Steinen mit mehr als 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit denen anderer Qualitäten

An Stelle von Magnesitsteinen sind in stärkerem Maße Bauxitsteine in Standmischern (43) eingesetzt worden. Dagegen haben sich in Torpedomischern in den meisten Fällen Tonerdesilikatsteine gegenüber basischen Steinen behaupten können. Magnesit- und Magnesitchromsteine wurden dagegen nur versuchsweise und ohne befriedigende Ergebnisse eingebaut. Unter bestimmten Betriebsbedingungen sind Dolomitsteine mit Erfolg in Torpedomischern verwendet worden. Im Hochofenbereich werden als Konkurrenz zum Korund- und Tonerdesilikatstein verschiedene SiC-Qualitäten eingesetzt. Dabei handelt es sich um Versuche, die noch keine endgültigen Schlüsse zulassen. Schon aus diesen Gründen ist ein Vergleich der Eigenschaftswerte von besonderem Interesse.

Tabelle 5 gibt die mit Hilfe der bereits beschriebenen Prüfverfahren ermittelten Daten an. Die Werte der Wärmeleitfähigkeit stammen von den Herstellerwerken. Die in Abb. 7 angegebenen Ergebnisse über die thermische Ausdehnung wurden den Katalogen der Lieferfirmen entnommen.

Die Werte der Heißdruckfestigkeit bei 1500 °C liegen für Magnesit- und Magnesitchromsteine im Bereich von 20 bis 300 kp/cm<sup>2</sup>, für Bauxitsteine meistens unter 40 kp/cm<sup>2</sup>. Während einzelne speziell hergestellte Bauxitqualitäten Werte bis 100 kp/cm<sup>2</sup> erreichen, liegen die Ergebnisse für Sillikasteine zwischen 60 bis 150 kp/cm<sup>2</sup>.



**Tabelle 5**

Vergleich der Eigenschaften von Steinen >50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit anderen Qualitäten

TWB = Temperaturwechselbeständigkeit, HDF = Heißdruckfestigkeit

Druckfließen: 1500 – 1000 – 1500 °C, 2 kp/cm<sup>2</sup> Belastung

Nr.	Qualität	chemische Zusammensetzung %											Rein-dichte g/cm <sup>3</sup>	Roh-dichte g/cm <sup>3</sup>	offene Poren %	Gesamt- poren %	KDF kp/ cm <sup>2</sup>	HDF bei 1500 °C kp/cm <sup>2</sup>	Druck- fließen %/h	TWB	Wärmeleitung kcal/mh °C bei				Bemerkungen
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC									300 °C	700 °C	1100 °C	1400 °C	
1	Magnesit	1,2	0,11	<0,1	1,90	<0,1	2,6	93,0	0,12	0,01	-	-	3,57	2,97	16,5	16,9	525	150	0,003	>30	8,5	4,8	3,0	2,0	Mischerstein
2	Forsterit	35,7	1,10	<0,1	8,62	0,12	1,17	51,8	n. b.	n. b.	0,67	-	3,32	2,67	19,4	19,7	440	bei 1400 °C 225	0,004	2/10	1,8	1,5	1,6	n. b.	
3	Magnesit- Chrom	1,24	5,66	0,11	8,62	0,09	0,56	64,2	0,22	0,15	19,1	-	3,84	3,06	19,1	20,4	675	160	0,009	12/14	3,1	2,7	2,4	n. b.	
4	Spinell	1,0	67,0	<0,1	0,82	<0,1	0,65	30,0	0,05	0,0	-	-	3,60	2,96	17,1	17,7	1100	85	0,004	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	
5	Chromerz	4,28	18,56	0,10	14,78	0,17	0,61	27,0	0,14	0,14	33,86	-	4,01	3,10	22,0	22,8	260	40	0,023	1	1,2	1,5	1,7	n. b.	
6	Korund	0,65	97,6	<0,1	0,68	<0,1	0,2	0,40	0,28	0,02	-	-	3,96	3,14	20,3	20,6	500	165	0,005	>30	6,0	4,7	3,9	3,6	synthet. Mullit
7	Mullit	23,7	74,6	0,24	0,28	n. b.	0,17	0,07	n. b.	n. b.	-	-	3,14	2,58	17,6	18,0	700	150	0,002	-/10	1,90	1,70	1,65	1,60	
8	Bauxit	7,7	86,5	3,10	1,74	n. b.	0,14	0,06	0,17	0,17	-	-	3,66	2,96	18,5	19,0	1085	100	0,025	>20	1,50	1,40	1,35	1,30	
9	Sillimanit	32,3	65,0	0,3	1,54	n. b.	0,16	0,09	0,20	0,28	-	-	3,10	2,58	15,6	16,9	1010	180	0,001	>50	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Tonbindung Winderhitzerst.
10	Silizium- carbid	10	<1	-	<0,5								87	n. b.	2,64	15,9	n. b.	1050	90	0,002	>20	12,0	9,5	8,0	
11	Silika	97,0	0,20	0,20	0,50	<0,1	1,5	<0,1	0,03	0,07	-	-	2,32	1,88	18,6	19,1	440	125	0,003	<2	1,20	1,40	1,75	1,90	



Abb. 7

Thermische Ausdehnung feuerfester Steine ohne Belastung nach Angaben der Herstellerfirmen. Die Zahlen beziehen sich auf die in Tabelle 5 angegebenen Qualitäten

Die Werte der Temperaturwechselbeständigkeit erstrecken sich ebenfalls über weite, vom Rohstoff und von der Technologie der Herstellung abhängige Bereiche.

Silikasteine zeigen in allen Fällen bereits nach einer bis zwei Abschreckungen Risse und Abplatzungen. Forsteritsteine – auch solche mit Zusatz von Chromerz – halten maximal 15 Abschreckungen ohne Schäden aus. Bei Magnesit- und Magnesitchromsteinen werden – abhängig von der Qualität – bis zum Auftreten von Rissen oder Abplatzungen Werte von 3 bis über 30 Abschreckungen ermittelt.

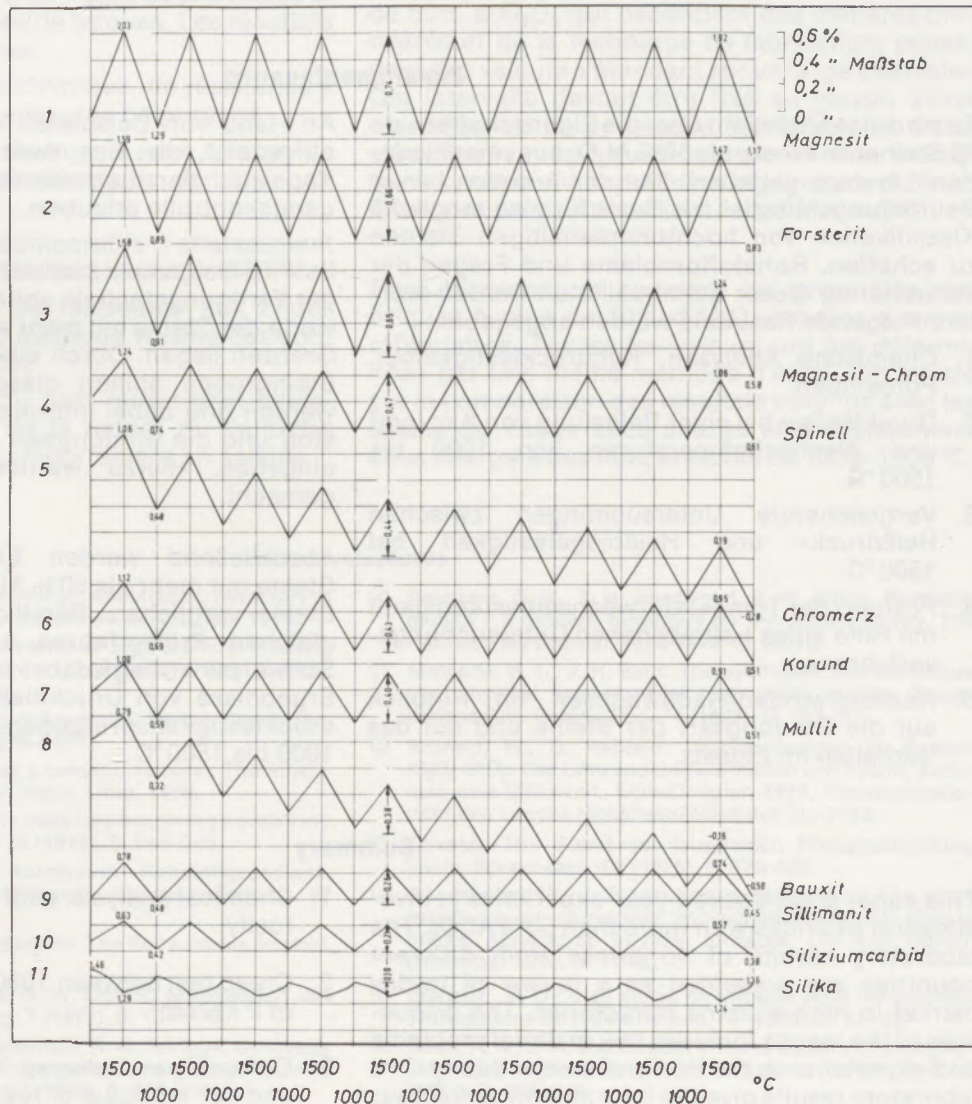
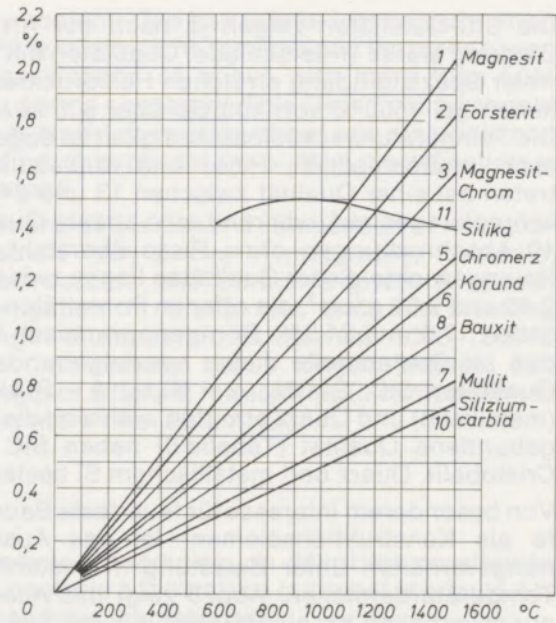


Abb. 8  
Ausdehnungsverhalten feuerfester Steine unter Belastung von 2 kp/cm<sup>2</sup> bei wechselnden Temperaturen 1500 – 1000 – 1500 °C. Die Zahlen an der linken Bildseite beziehen sich auf die in Tabelle 5 angegebenen Qualitäten



Die SiC-Qualitäten zeigen je nach der Art der Bindung starke Unterschiede. Qualitäten mit tonfreier Spezialbindung erreichen Heißdruckfestigkeiten bei 1500 °C von 400 bis über 600 kp/cm<sup>2</sup>. Die Temperaturwechselbeständigkeit ist dagegen sehr unterschiedlich. Risse und Abplatzungen treten bei einer Qualität zwischen 13 und 24 Abschreckungen auf, während eine andere Qualität 40 Abschreckungen ohne Risse übersteht. Die Raumgewichte dieser Qualitäten liegen zwischen 2,45 und 2,61 g/cm<sup>3</sup>, die offenen Porositäten zwischen 17,9 und 21,3%. Röntgenographisch wurden als Bestandteile dieser spezialgebundenen Qualitäten SiC, Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, α - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si (metallisch) und Quarz ermittelt, während die tongebundene Qualität (Tabelle 5) neben SiC aus Cristobalit, Quarz und metallischem Si besteht.

Von besonderem Interesse für feuerfeste Baustoffe als Konstruktionselement ist das Ausdehnungsverhalten unter Belastung in bestimmten Temperaturbereichen. Abb. 8 zeigt das Ausdehnungsverhalten bei einer Belastung von 2 kp/cm<sup>2</sup> zwischen 1500–1000–1500 °C. Der Silikastein hat mit 0,1% den niedrigsten, der Magnesitstein mit

0,74% den höchsten Wert. Der Magnesitstein mit 2,03% hat ebenfalls die höchste absolute Ausdehnung, für den tongebundenen SiC-Stein liegt der entsprechende Wert mit 0,63%/h am niedrigsten. Bei einem Vergleich mit Abb. 7, welche die thermische Ausdehnung ohne Belastung zeigt, treten einige Differenzen auf, deren Ursache die mangelnde Genauigkeit der Prüfverfahren und die fehlende Gleichmäßigkeit des Materials sein dürften. So zeigt z. B. der nicht belastete Mullitstein bei 1500 °C eine Dehnung von 0,81%, der mit 2 kp/cm<sup>2</sup> Belastung dagegen eine Dehnung von 1,00%.

Die gleichmäßige thermische Ausdehnung einer Qualität innerhalb einer Lieferung ist für den Einsatz und die Haltbarkeit der Steine von großer Bedeutung. Bisher liegen noch zu wenig statistisch gesicherte Werte vor, um klare Aussagen über Fehlergrenzen machen zu können. Die der Abb. 8 zu entnehmenden Ergebnisse geben zumindest einen Hinweis auf die mechanische Stabilität der Steine unter Belastungen bei wechselnden Temperaturen.

### Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht über die Eigenschaften von 45 Steinen mit mehr als 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus verschiedenen Ländern gegeben. Ziel der Arbeiten ist es, Beurteilungskriterien als Basis für eine mögliche Klassifikation von hochtonerdehaltigen Steinen zu schaffen. Rohstoffprobleme und Fragen der Verwendung dieser Steinqualitäten werden erörtert. Folgende Resultate werden angegeben:

1. Chemische Analysen, Kaltdruckfestigkeiten, Porositäten.
2. Druckfließen bei einer Belastung von 2 kp/cm<sup>2</sup> und Wechseltemperaturen von 1000 bis 1500 °C.
3. Vergleichende Untersuchungen zwischen Heißdruck- und Heißbiegefestigkeit bei 1500 °C.
4. Prüfung der Temperaturwechselbeständigkeit mit Hilfe eines betriebsnahen Untersuchungsverfahrens.
5. Nachschwinden/Nachwachsen im Hinblick auf die Bindungsart der Steine und auf das Verhalten im Einsatz.

An Hand von Beispielen werden Möglichkeiten aufgezeigt, die eine zweckmäßige und auf die Kapazität der Laboratorien abgestimmte Eingangskontrolle erlauben.

Es wird festgestellt, daß die vom Rohstoff und von der Fertigungstechnik abhängigen Eigenschaftswerte der Steine mit mehr als 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in weiten Grenzen liegen. Durch eine Klassifikation dieser Steingruppe sollten diese Grenzen festgelegt werden und dabei Informationen über den Rohstoff und die Bindungsart in diese Klassifikation eingehen. Hierzu werden einige Vorschläge gemacht.

Abschließend werden Eigenschaftswerte der Steine mit mehr als 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit denen anderer Steine verglichen. Sämtliche Werte sind nach gleichen Prüfverfahren ermittelt worden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Vergleich der Ergebnisse von Druckfließversuchen und Heißdruckfestigkeitsprüfungen bei Temperaturen von 1000 bis 1500 °C.

### Summary

This paper gives a seven-year-experience in investigation of bricks with more than 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The laboratory results of 45 bricks from different countries are presented as a review of to-day market in high alumina refractories. The discussion of the results includes raw material problems and experience in the iron and steel industry. The laboratory results give the information as follows:

1. Chemical analysis, cold crushing strength, porosity.
2. Creep test between 1000–1500 °C and a weight of 2 kp/cm<sup>2</sup>.
3. Comparison between hot crushing strength and hot modulus of rupture at 1500 °C.



4. Temperature shock resistance, measured with a test method in relation to plant experience.
5. Thermal expansion and contraction with a discussion about bonding and behavior of bricks in torpedo ladles.

The test methods are described in detail. The test results give the opportunity for an effective control of incoming material in relation to the size of the laboratory. Some results concerning control of torpedo ladle bricks are given.

The conclusion of all the investigation is as follows: the values and behavior of bricks of more than 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depend on raw material and producers technology. It does not depend on the

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -content. One has to take into consideration the mineralogy of the material and the technology. A classification of bricks with more than 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  seems necessary. This classification should give at least information about raw materials and bonding. A proposal for such a classification is discussed.

At the end of this paper a comparison of laboratory results with bricks of magnesite, forsterite, silicon carbide and others is given. A special investigation in creep test and hot crushing strength at temperatures between 1000–1500 °C gives information about length change and strength of different refractories in comparison to bricks more than 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Résumé

On donne un aperçu des propriétés de 45 briques à plus de 50% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , provenant de divers pays. On se proposait d'établir des critères estimatifs pouvant servir de base à la classification des réfractaires à haute teneur en alumine. On a examiné les problèmes de matières premières et d'utilisation de ces types de briques. Les résultats suivants ont été obtenus:

1. Résultats d'analyse chimique, de résistance à la compression, de mesures de porosité.
2. Résultats d'essais de fluage sous charge de 2 kg/cm<sup>2</sup> à des températures variables de 1000–1500 °C.
3. Résultats d'essais comparatifs d'affaissement sous charge et de flexion à chaud à 1500 °C.
4. Résultats d'essais de résistance aux chocs thermiques par une méthode voisine des conditions d'exploitation.
5. Résultats d'étude du post retrait/post dilatation compte tenu de la nature du liant des briques et de leur comportement en service.

Au moyen d'exemples, on décrit les possibilités d'un contrôle à la livraison rationnel et adapté à la capacité des laboratoires.

On constate que les propriétés des briques à plus de 50% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui dépendent des matières premières et de la technique de fabrication, possèdent des valeurs s'étendant sur un large intervalle. Cet intervalle devrait être fixé au moyen d'une classification de ce groupe de réfractaire. Cette classification doit aussi comporter des indications sur la matière première et la nature du liant. Quelques propositions sont faites à ce sujet.

Pour terminer, on compare les propriétés des briques à plus de 50% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à celles d'autres réfractaires. Toutes les valeurs ont été déterminées par une même méthode d'essai. On insiste sur la comparaison des résultats obtenus avec les essais de fluage sous charge et d'affaissement sous charge à des températures de 1000–1500 °C.

### Literaturverzeichnis

1. Houseman, D. H.: High alumina – steelmaking refractory of the future? *Steel Times Annual Review*, October 1971.
2. Houseman, D. H.: Performance of high-alumina in selected steel-making situations. *Transactions Brit. Ceram. Soc.* 74 (1975), S. 91–95.
3. Konopicky, K.: *Feuerfeste Baustoffe*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf. Erscheint 1976–1977.
4. Gitzen, W. H.: Alumina as a ceramic material. *The American Ceramic Society Columbus, Ohio*, 1970.
5. Hicks, J. C.: Are refractory materials becoming a problem? *Bull. Amer. Ceram. Soc.* 54 (1975), S. 644–646.
6. Winkhaus, G., W. Gruhl: Aluminium – Rohstoffgrundlage, Gewinnung und Verarbeitung. *Chemiker-Zeitung* 97 (1973), S. 311–320.
7. Lindsay, J. G.: Calcined Bauxite. *The Refractories Journal*, January 1971, S. 6–20.
8. Tiesta, R. H., E. Pereira, R. W. Quiroz: Mullitisation des Bauxites. *Mater. Sci. Eng.* 7 (1971), S. 134–140.
9. Ghate, B. B., D. P. H. Hasselman, R. M. Spriggs: Synthesis and Characterization of high purity, fine grained mullite. *Bull. Amer. Ceram. Soc.* 52 (1973), S. 670–672.
10. Sargeant, G. K., T. H. Isherwood, P. W. Atthis: Synthetic mullite – a modern refractory for the glass industry. *The Refractories Journal*, June 1973, S. 12–18.
11. Metcalfe, B. L., J. H. Sant: The synthesis, microstructure and physical properties of high purity mullite. *Transactions Brit. Ceram. Soc.* 74 (1975), S. 193–201.
12. Krönert, W., G. Rehfeld: Untersuchungen im System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . Das Umwandlungsverhalten von Kyanit, Andalusit und Sillimanit. Köln/Opladen 1971; Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2133.
13. Chvatal, Th.: Stand der feuerfesten Phosphatbindung heute. *Sprechsaal* 108 (1975), S. 576–589.
14. Doornenbal, W., J. T. van Konijnenburg u. a.: The alkali resistance of phosphate impregnated alumina silicate bricks. Application in blast furnaces. *C.N.R.M. No. 25*, December 1970, S. 11–20.
15. Warman, M. O.: Slag attack on torpedo-ladle refractories. *Transactions Brit. Ceram. Soc.* 74 (1975), S. 35–39.
16. Baab, K. A., J. M. Blackwood: Volume stability of phosphate-bonded high alumina brick. *Bull. Amer. Ceram. Soc.* 50 (1971), S. 607–610.



17. Markus, K., A. Weber, M. Koltermann: Mineralogische Untersuchungen an neuen und gebrauchten Steinen mit mehr als 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Berichte der Hoesch-Hüttenwerke AG; nicht veröffentlicht.
18. Mehlem, P.: Untersuchungen zum Erweichungsverhalten feuerfester Werkstoffe bei hohen Temperaturen unter Biege- und Druckbeanspruchung. Dissertation, Techn. Universität Clausthal, 22. Dezember 1969.
19. Provost, G., H. Le Doussal: Untersuchung des Fließverhaltens feuerfester Werkstoffe bei unterschiedlichen Ofenatmosphären. Tonindustrie-Ztg. 98 (1974), S. 168–172.
20. Konopicky, K., G. Routschka, L. Hagemann: Druckfließverhalten von Schamotte- und hochtonerdehaltigen feuerfesten Steinen. Archiv Eisenhüttenwesen 42 (1971), S. 433–437.
21. Heuer, A., M. Koltermann, W. Heuner: Die thermische und mechanische Beanspruchung feuerfester Baustoffe im Winderhitzer und ihre Beurteilung im Laboratorium. Hoesch-Berichte aus Forschung und Entwicklung 1972, Heft 2, S. 72–80.
22. Heuner, W., B. Oberfeuer, M. Koltermann: Bedeutung der Druckfeuerbeständigkeitsprüfung für die Untersuchung feuerfester Baustoffe im Hüttenwerk. Berichte DKG 48 (1971), S. 151–156.
23. Koltermann, M.: Experience with refractory materials in raw iron mixers and torpedo-ladles. Transactions Brit. Ceram. Soc. 73 (1974), S. 219–226.
24. Miller, E. D., B. Davies: Modulus of rupture of alumina-silica refractories at elevated temperatures. Bull. Amer. Ceram. Soc. 45 (1966), S. 710–713.
25. Palfreyman, M.: Hot strength of high-alumina refractories. Bull. Amer. Ceram. Soc. 49 (1970), S. 638–642.
26. Bericht aus den Laboratorien der Hoesch-Hüttenwerke AG, Dortmund, und der Didier-Werke AG, Wiesbaden, 1974. Nicht veröffentlicht.
27. Ainsworth, J. H., R. H. Herron: Thermal shock damage resistance of refractories. Bull. Amer. Ceram. Soc. 53 (1974), S. 533–538.
28. Larson, D. R., J. A. Coppola, D. P. H. Hasselman: Fracture toughness and spalling behavior of high- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -refractories. Journal Amer. Ceram. Soc. 57 (1974), S. 417–421.
29. Larson, D. R., D. P. H. Hasselman: Comparative spalling behavior of high-alumina refractories subjected to sudden heating and cooling. Transactions Brit. Ceram. Soc. 74 (1975), S. 59–65.
30. Clements, J. F.: The role of temperature cycling in thermal shock testing. The Refractories Journal, July 1972, S. 4–9.
31. Routschka, G.: Feuerfeste Baustoffe für Roheisentransportgefäße und Roheisenmischer im Spiegel der Literatur. Keramische Zeitschrift 27 (1975), S. 521–528.
32. Schäfer, H., M. Koltermann: Stand, Entwicklungsrichtungen und betriebliche Aussagefähigkeit der Prüftechnik feuerfester Baustoffe. Stahl und Eisen 94 (1974), S. 657–662.
33. Coordes, H., W. Klein, G. Wlach: Roheisentransportwagen – Feuerfeste Zustellung des Gefäßes. Didier – Technische Informationen, August 1975.
34. Baab, K. A., R. H. Herron u. a.: Use of high-alumina refractories in the blast furnace bosh. AIME Ironmaking Proc. 31 (1972), S. 370–380.
35. Herron, R. H., K. A. Baab: Refractories for the blast furnace bosh. Bull. Amer. Ceram. Soc. 54 (1975), S. 654–656.
36. Koltermann, M., K. Bosseimann: Blast Furnace Refractories – a review of experience with ceramic materials in blast furnace runners, hot blast stoves and blast furnaces. Vortrag auf der Jahrestagung des „Institute of Refractories Engineers“ in Sheffield am 11. September 1975. „The Refractories Engineer“. Late Spring Edition 1976.
37. Sugawara, T., u. a.: Construction and operation of No. 5 blast furnace, Fukuyama Works, NKK. Nippon Kokan Technical Report-Overseas, July 1975, S. 1–12.
38. Hardy, C. W.: Resisting wear in the blast furnace: ceramic materials for the bosh and lower stack. Journal of the Iron and Steel Institute, May 1973, S. 329–333.
39. Knoche, Chr., M. Koltermann: Untersuchungen an feuerfesten Baustoffen (Korund, SiC) für den Einsatz in Stave Coolers. Hoesch-Bericht 1976, nicht veröffentlicht.
40. Friedrichs, J. R.: Don't buy alumina content. Iron and Steel Engineer, November 1973, S. 40–42.
41. Jackson, B.: It's the chemistry that counts. The Refractories Journal, July/August 1974, S. 11–25.
42. Kirchner, H. P., R. M. Gruver, R. E. Walker: The strengthening of polycrystalline alumina by crystalline surface layers. Transactions Brit. Ceram. Soc. 70 (1971), S. 215–219.
43. Floßdorf, F. J.: Erfahrungen mit der feuerfesten Zustellung von Standmischern in der Bundesrepublik Deutschland. 18. Intern. Feuerfest-Kolloquium Aachen 1975, Manuskriptband S. 272–309.