

Herstellung von dichten Feuerbetonen am Beispiel des Rohstoffes Siliziumcarbid SiC

Was hat ein Zuckerwürfel mit feuerfesten Produkten gemeinsam?

Jedes monolithische, also formbare feuerfeste Produkt, verfügt über ein mehr oder weniger großes Porenvolumen. Dieses Porenvolumen wird als offene Porosität in Volumen Prozent an-

gegeben.

Im Feuerfestbau, speziell innerhalb von Verbrennungsräumen, werden bevorzugt Produkte eingesetzt, die ein möglichst geringes Porenvolumen aufweisen. Die Wärmeleitfähigkeit und auch die innere Festigkeit eines Produktes werden direkt von der Porosität beeinflusst.



Bild 1: Zuckerwürfel mit einer Porosität von ca. 34%

Gerade als Rohrwandschutz muss das feuerfeste Produkt folgende Eigenschaften aufweisen:

- ✓ hohe Wärmeleitfähigkeit
- ✓ Alkaliresistenz
- ✓ schnelle Trocknung
- ✓ hohe innere Festigkeit
- ✓ Säurebeständigkeit
- ✓ schlackeabweisend ✓ Hohe Festigkeit
- ✓ geringe Porosität

Betrachten wir den eingangs erwähnten Zuckerwürfel, der in Bild 1 dargestellt ist.

Er ist Beispiel für den Aufbau eines Produktes einzelnen Elementen (Körnern). In dem Zuckerwürfel sind einzelnen die Körner (Kristalle) an den Phasengrenzflächen verklebt. Die Klebepunkte sind die Berührungs-

punkte der einzelnen Körner. Die Hohlräume dazwischen sind nicht aufgefüllt. Der Zuckerwürfel verfügt deshalb über eine recht hohe offene Porosität.



Für feuerfeste Produkte sind Hohlräume zwischen den Körnern aus oben genannten Gründen nicht akzeptabel. Die Literatur gibt einige Grenzwerte von Porositäten für verschiedene Schüttungen und Packungen an.

- Bei inhomogenen Schüttgütern beträgt die Porosität maximal 40%.
- Nach Rütteln ergibt sich ein Porenvolumen von 36%.
- Die Porosität in einer idealen dichtesten Kugelpackung beträgt 26%.

Die Kunst eines Produktentwicklers gleicht vorwiegend der eines Puzzlespielers. Er setzt ein Gefüge aus Körnern unterschiedlichen Durchmesser zusammen. Hierbei ist es das primäre Ziel eine möglichst hohe Packungsdichte mit geringer Porosität zu erreichen.

Exemplarisch wird im Folgenden der Prozess beschrieben wie aus der Rohware SiC ein möglichst homogenes monolithisches Produkt aufgebaut wird.

Im Bild 2 ist der Ausgangsrohstoff, eine SiC-Druse, abgebildet. Die Rohdichte von homogenen SiC-Kristallen, wie in dieser SIC-Druse, beträgt 3,21g/cm³.



Bild 2: SiC-Druse mit kristallinem SiC

Nach dem Herstellungsprozess der Rohware "SiC" wird in einem ersten Verfahrensschritt das Roh-SiC einer produktschonenden Zerkleinerung unterworfen. Ziel dieses Verfahrens ist es zum einen, eine homogene kubische Kornform zu erhalten und zum zweiten interkristalline Risse, wie sie nach Zerkleinerungsprozessen häufig zu beobachten sind, zu minimieren.

Die Rohware wird zerkleinert, gemahlen Farbund auf unterschiedlichste Kornfrakti-

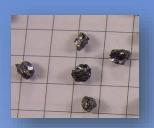


Bild 4: Kubische Körner

onen (Durchmesser) und Kornformen klassifiziert.

Körner aus SiC mit einer kubischen Kornform weisen nur sehr wenige

interkristalline Risse und Poren auf. Das Längen- und Breitenverhältnis ist in allen Richtungen in etwa gleich groß.

Mit abnehmendem SiC-Gehalt in den SiC-Drusen entsteht bei der Zerkleinerung tendenziell ein stengeliges Korn.

Bei der stengeligen Kornform liegt eine

große Anzahl von Rissen und Poren im Korn vor. Die Geometrie weist eine mindestens dreifache Länge zum Durchmesser auf. Die Porosität eines solchen Korns ist



Bild 4: Stengelige Kornform

größer als die eines kubischen Korns.

Um aus SiC, Produkte mit möglichst geringer Porosität herzustellen, müssen die einzelnen Körner dicht "gepackt" werden.

Dort wo sich die größeren Körner berühren, verbleiben Hohlräume. In diese vorhandenen Hohlräume müssen kleinere Körner eingebaut werden, in die dann noch verbleibenden Hohlräume werden wiederum kleinere Körner eingefügt und so fort.

Dieses "packen" der Körner ist mit kubischen Körnern relativ leicht möglich. Mit stengeligem Korn ist es unmöglich, gleich dichte Packungen -wie bei kubischen Körnern- zu erreichen.

In den Bildern 5 und 6 ist beispielhaft der Aufbau aus kubischen und stengeligen Körnern dargestellt.



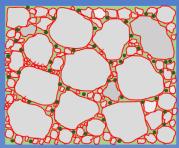


Bild 5: Kornpackung mit kubischen Körnern

Hochwertige **Procermo**

Produkte werden aus mindestens 6 unterschiedlichen Kornklassen hergestellt. Die größten Körner haben einen Durch-

messer von 3 mm, die kleinsten Körner weisen eine Korngröße von 0,06 mm auf. Die Kornform über alle Kornklassen ist kubisch. Die chemische Zusammensetzung ist über die gesamte Bandbreite gleich.

Wird der Aufbau einer säuregebundenen Masse -die einen möglichst hohen Anteil an SIC aufweisen soll- betrachtet, ist es unabdingbar, dass dieses Produkt mit kubischen Körnern aufgebaut wird.

Der Reinheitsgrad eines Produktes bzw. der Anteil seiner Hauptkomponente wird in Masseprozenten angegeben. Ein kubisches SiC Korn für die **Procermo** Produktion

verfügt über einen SIC-Gehalt von 99% SIC im Einzelkorn. Das restliche 1 % sind Verunreinigungen aus dem Kristallisationsprozess. Feinkörner werden zudem chemisch gewaschen, um unerwünschte



Bild 6: Kornpackung mit stengeligem Korn

Reaktionsbestandteile zu entfernen. Im Folgenden wird der Vorgang zur Herstellung eines Kornversatzes beschrieben. Die Ergebnisse jeder Veredelungsstufe sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Hier wird die jeweilige Änderung in Bezug auf den SIC-Gehalt, Porosität und Dichte dargestellt.

Schritt 1:

Herstellen eines Kornversatzes aus reinen SIC-Körnern. Verwendet werden 6 unterschiedliche Kornfraktionen. Die Korngrößen betragen zwischen maximal 3 mm und minimal 0,06 mm. Werden von einer Kornfraktion zu viele oder zu wenig Körner "eingebaut" wird das Porenvolumen sofort größer. Es gibt nur ein optimales Verhältnis zwischen den einzelnen Kornfraktionen.

Schritt 2:

Unabhängig von der Korngröße ist es notwendig, dass um jedes einzelne Korn eine Schicht eines der späteren Reaktionspartner für die chemisch-keramische Bindung gelegt (gewickelt) wird. Egal ob der Korndurchmesser 3 mm oder 0,06 mm beträgt. Diese, die Körner umgebende Schicht, ist in den Bildern 5 + 6 rot gekennzeichnet. Der Anteil an Binder -der hierzu benötigt wirdbeträgt ca. 5 Gewichtsprozent der gesamten Masse.

Schritt 3:

Im nächsten Schritt ist ein "Plastifizierer" notwendig. Dieser wird die einzelnen Körner bei der Verarbeitung temporär zusammenhalten. Ohne den Einsatz eines Plastifizierer würde das Produkt bei Zugabe von Flüssigkeit (Binder) sich nicht zu einer verarbeitbaren Masse verbinden. Die Körner verhalten sich ohne Plastifizierer wie eine lose Schüttung.

Eine verarbeitbare Masse wird im Bild 7 dargestellt. Die Masse wird zu einer Kugelgeformt und einem "Ball in Hand Test" unterworfen". Diese wird leicht in die Luft geworfen und aufgefangen. Bilden sich beim Auffangen Risse, ist die Konsistenz nicht ordnungsgemäß eingestellt.



Bild 7: Ball in Hand Test

Als Plastifizierer wird ein feinstgemahlener Ton verwendet. Sein Anteil beträgt ebenfalls ca. 4 Gewichtsprozente des Produktes.

Schritt 4:

Um eine Masse weiter zu optimieren und vor möglichen Alkalieinlagerungen in Poren zu schützen, wird die Mischung



zusätzlich konditioniert. Hierzu wird ein ultrafeiner, hochreaktiver "Glasurbildner" hinzugefügt. Dieser durchläuft während der der ersten Aufheizung der Masse einen "Verglasungseffekt". Vorhandene Poren werden nach außen abgekapselt und sind dann nicht mehr als freie offene Poren vorhanden. Dieser ist im Bild 5 als grüne Dotierung dargestellt.

Die Zugabe eines "Glasurbildners" in einem stengeligen Kornverbund hat keinen nachweißbaren positiven Einfluss auf die Eigenschaften des späteren Produktes.

Jeder dieser einzelnen Arbeitsschritte führt zu einer rechnerischen Verringerung des SIC-Gehaltes in der Masse. Gleichzeitig nimmt die Porosität ab, während die Rohdichte ansteigt. In Tabelle 1 ist veranschaulicht wie sich der SIC-Gehalt, Porosität und Dichte durch Zugabe von Additiven verändert.

In Tabelle 2 ist ein Produktvergleich von zwei Produkten nach dem Produktionsschritt 3 vor der Zugabe des Glasurbildners und Schritt 4 nach der Zugabe des Glasurbildners dargestellt.

	Promo SiC- M-90-P	Promo SIC- M-85-P		
Max. Temperatur	1.700°C	1.750°C		
SiC	90,0%	84,9%		
Al ₂ O ₃	1,6%	6,2%		
Na ₂ O	0,07%	0,07%		
SiO ₂	5,9%	0,3%		
Fe ₂ O ₃	0,09%	0,09%		
CaO	0,05%	0,05%		
Rohdichte 110°C	2,48g/cm ³	2,58g/cm ³		
KDF 400°C	80 N/mm ²	75 N/mm ²		
KDF 600°C	90 N/mm ²	85 N/mm ²		
KDF 800°C	90 N/mm ²	95 N/mm ²		
WLZ 400°C	8,0 W/mK	8,5 W/mK		
WLZ 600°C	8,0 W/mK	8,5 W/mK		
WLZ 800°C	8,0 W/mK	8,5 W/mK		

KDF = Kaltdruckfestigkeit

WLZ = Wärmeleitfähigkeit

Tabelle 2: Produktvergleich von hochw	erti-
gen SIC-Massen	

Fazit:

Produkte mit einem hohen SIC-Gehalt sind nicht zwingend besser als Produkte mit einem geringfügig niedrigeren Anteil. Diese Produkte weisen positive Eigenschaften auf wie geringe Porenanzahl, höheren Wärmedurchgang höhere Alkalibeständigkeit...

Zustand	SIC	Verunrei- nigung	Binder Phase 1	Plasti- fizierer	Poren- versiegelung	Porosität	Dichte
Kristall	100%	0%	0%	0%	0%	0%	3,21 g/cm^3
Gemisch	99%	1%	0%	0%	0%	25%	2,40 g/cm^3
Gemisch + Binder	94,2%	0,8%	5%	0%	0%	24%	2,43 g/cm^3
Gemisch + Binder + Plastifizierer	90,6%	0,6%	4,8%	4%	0%	19%	2,48 g/cm^3
Gemisch + Binder + Plastifizierer + Porenversiegelung	86,2%	0,5%	4,5%	3,8%	5%	15%	2,58 g/cm^3

Tabelle 1: Veränderung der Eigenschaften eines Produktes während des Herstellungsprozesses

Procermo
Feuerfeste Produkte GmbH
Dr. Uwe Morgenstern
Lange Straße 93
44579 Castrop-Rauxel

Telefon: +49 (0) 2305 892942

E-Mail: uwe.morgenstern@procermo.de