(19) Republik Österreich Patentamt

(11) Nummer: AT 404 567 B

(12) # PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 43/91

(51) Int.Cl.[6] : B22D 11/10
B22D 41/54

(22) Anmeldetag: 10. 1.1991

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1998

(45) Ausgabetag: 28.12.1998

(30) Priorität:

23. 1.1990 JP 2-14218 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

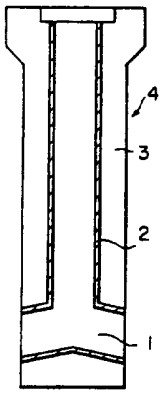
DE 2936480B1 DE 3245672A1 US 4568007A US 4849383A

(73) Patentinhaber:

AKECHI CERAMICS CO., LTD.
ENA-GUN (JP).

## (54) DÜSE ZUM GIESSEN VON GESCHMOLZENEM STAHL

(57) Düse (4) zum Gießen von Stahlschmelze, mit einer entlang ihrer Achse verlaufenden Bohrung zum Durchfluß der Stahlschmelze, wobei wenigstens ein Teil des inneren Abschnittes (2) der Düse, der die Bohrung umgibt, aus einem feuerfesten Material gebildet ist, das aus Zirkondioxidklinker, der zwischen 40 und 89 Gew.-% Calciumzirkonat enthält, wobei der Gehalt an Calciumoxid im Zirkondioxidklinker im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkondioxidklinker liegt, und Graphit zwischen 10 und 35 Gew.-% besteht. Weiters enthält das feuerfeste Material Calciumsilikat zwischen 1 und 25 Gew.-%, wobei der Gehalt an Calciumoxid im Calciumsilikat im Bereich von 40 bis 54 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Calciumsilikat liegt. Bei einer solchen Düse ist ein Verkleinern oder Verstopfen der Düse ohne Verwendung von Hilfsmitteln über einen langen Zeitraum wirksam verhindert.




AT 404 567 B

Die Erfindung bezieht sich auf eine Düse zum Gießen von Stahlschmelze, mit einer entlang ihrer Achse verlaufenden Bohrung zum Durchfluß der Stahlschmelze, wobei wenigstens ein Teil des inneren Abschnittes der Düse, der die Bohrung umgibt, aus einem feuerfesten Material gebildet ist, das aus Zirkondioxidklinker, der zwischen 40 und 89 Gew.-% Calciumzirkonat enthält, wobei der Gehalt an Calciumoxid im Zirkondioxidklinker im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkondioxidklinker liegt, und Graphit zwischen 10 und 35 Gew.-% besteht.

Ziel derartiger Düsen ist das Verhindern der Verkleinerung oder des Verstopfens der Düsenöffnung, insbesondere wenn damit Al-beruhigter Stahl stranggegossen wird. Bekannt sind solche Düsen z.B. aus folgenden Druckschriften:

Das Stranggießen von geschmolzenem Stahl erfolgt beispielsweise dadurch, daß man den von einer Gießpfanne kommenden geschmolzenen Stahl in einen Zwischenbehälter gießt, durch eine Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl, die an der unteren Wand des Zwischenbehälters angebracht ist, in eine unterhalb der Düse zum Gießen von geschmolzenem stahl angeordnete vertikale Gießform, um einen Strang aus gegossenem Stahl zu bilden, und daß man den so gebildeten Strang aus gegossenem Stahl zu einem langen Strang abzieht.

Für die oben genannte Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl wird im allgemeinen eine Düse verwendet, die aus einem feuerfesten Material aus Aluminiumoxidgraphit besteht.

Die aus einem feuerfesten Material aus Aluminiumoxidgraphit bestehende Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl hat jedoch die folgenden Nachteile:

Beim Gießen eines Al-beruhigten geschmolzenen Stahls reagiert das als Reduktionsmittel zugegebene Aluminium mit dem in dem geschmolzenen Stahl vorhandenen Sauerstoff, so daß nichtmetallische Einschlüsse entstehen, wie z.B. α-Aluminiumoxid. Die so gebildeten nichtmetallischen Einschlüsse wie z.B. α-Aluminiumoxid heften und sammeln sich an der Oberfläche der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl, durch die der geschmolzene Stahl fließt, so daß sie die Öffnung verstopfen und ein gleichförmiges Gießen erschweren. Ferner lösen sich die auf der Oberfläche der Öffnung angesammelten nichtmetallischen Einschlüsse wie z.B. α-Aluminiumoxid, oder sie fallen ab, und mischen sich dann in den Strang aus gegossenem Stahl, was die Qualität des Strangs aus gegossenem Stahl herabsetzt.

Um das oben genannte Verkleinern oder Verstopfen der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl aufgrund nichtmetallischer Einschlüsse, wie z.B. α-Aluminiumoxid, in dem geschmolzenen Stahl zu verhindern, gibt es ein häufig verwendetes Verfahren, bei dem ein Edelgasstrom von der Oberfläche der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl auf den durch die Öffnung fließenden geschmolzenen Stahl gerichtet wird, um zu verhindern, daß die in dem geschmolzenen Stahl vorhandenen nichtmetallischen Einschlüsse, wie z.B. α-Aluminiumoxid, sich an die Oberfläche der Öffnung heften und sich dort ansammeln.

Das oben genannte Verfahren, bei dem ein Edelgasstrom von der Oberfläche der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl auf den durch die Öffnung fließenden geschmolzenen Stahl gerichtet wird, hat jedoch die folgenden Nachteile:

Wenn eine größere Menge Edelgas ausgeströmt wird, mischen sich von dem Edelgas gebildete Blasen in den Strang aus gegossenem Stahl, so daß das Stahlprodukt nach Beendigung des Walzvorgangs Fehlstellen aufweist, wie z.B. Nadelstichporen. Dieses Problem ist besonders schwerwiegend beim Gießen von geschmolzenem Stahl für qualitativ hochwertiges dünnes Stahlblech. Wenn eine geringere Menge Edelgas ausgeströmt wird, führt dies andererseits dazu, daß sich die nichtmetallischen Einschlüsse wie z.B. α-Aluminiumoxid an die Oberfläche der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl heften und sich dort ansammeln, was zu einem Verkleinern oder Verstopfen der Öffnung führt. Wenn geschmolzener Stahl über einen langen Zeitraum hinweg gegossen wird, wird eine gleichmäßige Steuerung der Menge des von der Oberfläche der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl ausgehenden Edelgasstroms immer schwieriger je mehr sich die Struktur des feuerfesten Materials, welches die Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl bildet, verschlechtert. Infolgedessen heften sich die nichtmetallischen Einschlüsse, wie z.B. α-Aluminiumoxid, an die Oberfläche der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl und sammeln sich dort an, und führen so zu einem Verkleinern oder Verstopfen der Öffnung. Wenn geschmolzener Stahl über einen langen Zeitraum hinweg gegossen wird, wird ferner die örtliche Erosion der Oberfläche der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl durch den Edelgasstrom wesentlich beschleunigt. Dadurch wird es unmöglich, das Ausströmen von Edelgas fortzusetzen, und es kann rasch zu einem Verstopfen der Öffnung kommen.

Was das Verhindern des Verkleinerns oder Verstopfens der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl ohne mechanische Hilfsmittel angeht, wie z.B. dem Ausströmen von Edelgas, wird in der JP-OS Nr. 62-148676 vom 2. Juli 1987 eine Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl offenbart, die aus einem feuerfesten Material besteht, das im wesentlichen besteht aus:

unstabilisiertes Zirkondioxid : 35 bis 75 Gew.-%
Graphit : 5 bis 15 Gew.-%
und
den Rest bildet stabilisiertes Zirkondioxid.
(Nachfolgend bezeichnet als "Stand der Technik 1").

Die oben genannte Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß dem Stand der Technik 1 hat jedoch die folgenden Nachteile:

Nachdem das oben genannte unstabilisierte Zirkondioxid und das stabilisierte Zirkondioxid kaum mit nichtmetallischen Einschlüssen wie z.B. α-Aluminiumoxid reagieren, entstehen auf der Oberfläche der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl niemals Vertiefungen, und aufgrund der Reaktion des die Düse bildenden feuerfesten Materials mit den nichtmetallischen Einschlüssen wie z.B. α-Aluminiumoxid heften sich die nichtmetallischen Einschlüsse wie z.B. α-Aluminiumoxid niemals an die Oberfläche der Öffnung. Wenn es jedoch über einen langen Zeitraum bei einer hohen Temperatur im Bereich von 900 bis 1100 °C verwendet wird, kommt es bei dem unstabilisierten Zirkondioxid, welches ein Hauptbestandteil des die Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl bildenden feuerfesten Materials ist, zu einer Umwandlung der Kristallstruktur desselben bei erhöhtem Wärmeausdehnungskoeffizient, was zum Zerfall der Kristallkörner des unstabilisierten Zirkondioxids führt. Außerdem findet zwischen dem unstabilisierten Zirkondioxid mit den zerfallenen Kristallkörnern und dem Graphit eine Reduktionsreaktion statt, wodurch sich die Struktur des feuerfesten Materials verschlechtert.

Wenn stabilisiertes Zirkondioxid über einen langen Zeitraum hinweg in der oben beschriebenen Weise bei einer hohen Temperatur verwendet wird, wird ferner die Destabilisierung desselben beschleunigt, und es wandelt sich in unstabilisiertes Zirkondioxid um. Dies führt zu einem Phänomen ähnlich dem oben beschriebenen Phänomen, und die Struktur des feuerfesten Materials verschlechtert sich.

Als Ergebnis entstehen auf der Oberfläche der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl Vertiefungen. Nichtmetallische Einschlüsse wie z.B. α-Aluminiumoxid heften sich an diese Vertiefungen und sammeln sich dort an, was zu einem Verkleinern oder Verstopfen der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl führt. Daher ist es schwierig, diese Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl über einen längeren Zeitraum zum Stranggießen von geschmolzenem Stahl zu verwenden.

Ferner, was das Verhindern des Verkleinerns oder Verstopfens der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl ohne die Verwendung eines mechanischen Hilfsmittels, wie dem Ausströmen eines Edelgases, angeht, ist in der JP-OS Nr. 57-71860 vom 5. Mai 1982 eine weitere Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl offenbart, die aus einem feuerfesten Material gebildet ist, welches im wesentlichen besteht aus:

Graphit : 10 bis 50 Gew.-%,
Calciumoxid : 20 bis 75 Gew.-%,
und
den Rest bildet metallisches Aluminium und Siliciumcarbid.
(Nachfolgend bezeichnet als "Stand der Technik 2").

Die oben genannte Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß Stand der Technik 2 hat jedoch die folgenden Nachteile:

Es ist richtig, daß Calciumoxid (CaO) schnell mit nichtmetallischen Einschlüssen wie z.B. α-Aluminiumoxid reagiert, die entstanden durch die Reaktion des als Reduktionsmittels zugegebenen Aluminiums mit dem in dem geschmolzenen Stahl vorhandenen Sauerstoff zu Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt. Calciumoxid hat daher die Aufgabe, zu verhindern, daß die nichtmetallischen Einschlüsse wie z.B. α-Aluminiumoxid sich an die Oberfläche der Öffnung der Düse heften und sich dort ansammeln. Wenn jedoch Calciumoxid allein vorhanden ist, reagiert es heftig mit Wasser oder Feuchtigkeit in der Luft sogar bei Zimmertemperatur, so daß Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) entsteht, das leicht zerfällt und pulverig wird, was leicht zu einer Verschlechterung der Struktur der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl führt. Bei der Lagerung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl ist daher große Sorgfalt geboten. Wegen des hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Calciumoxid entsteht außerdem eine beachtliche Wärmespannung im Innern der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl, wenn Calciumoxid allein vorhanden ist und erwärmt wird, was zu einer ungleichmäßigen Temperaturverteilung führt und somit zu einer niedrigeren Temperaturwechselbeständigkeit der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl.

Bei den oben beschriebenen Problemen ist es schwierig, eine Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl, welche aus einem feuerfesten Material besteht, in dem nur Calciumoxid vorhanden ist, über einen längeren Zeitraum zum Stranggießen von geschmolzenem Stahl zu verwenden.

Was das Verhindern des Verkleinerns oder Verstopfens der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl ohne mechanische Hilfsmittel, wie z.B. dem Ausströmen eines Edelgases, angeht, so

ist schließlich in der JP-OS 64-40154 vom 10. Februar 1989 eine weitere Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl offenbart, die aus einem feuerfesten Material gebildet ist, das im wesentlichen besteht aus:

Graphit : 10 bis 40 Gew.-%,

Calciumzirkonat : 60 bis 90 Gew.-%,

wobei der Gehalt an Calciumoxid in diesem Calciumzirkonat im Bereich von 23 bis 26 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Calciumzirkonat liegt.

(Nachfolgend bezeichnet als "Stand der Technik 3").

Die oben genannte Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß Stand der Technik 3 hat jedoch die folgenden Nachteile:

Um die im Stand der Technik 2 auftretenden Problem zu überwinden, wo Calciumoxid allein vorhanden ist, wird die Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß Stand der Technik 3 aus einem feuerfesten Material gebildet, das hauptsächlich aus Calciumzirkonat besteht. Es ist daher richtig, daß ein Kontakt des im Calciumzirkonat enthaltenen Calciumoxids mit den entstandenen nichtmetallischen Einschlüssen, wie z.B. $\alpha$-Aluminiumoxid, zur Beschleunigung der Reaktion zwischen diesen Bestandteilen führt und so Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt erzeugt. Da Calciumoxid nicht allein vorhanden ist, ergibt sich keine Verschlechterung der Struktur der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl. Im Stand der Technik 3 jedoch bewegt sich das im Calciumzirkonat enthaltene Calciumoxid nicht genügend zur Oberfläche der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl, durch die der geschmolzene Stahl fließt, so daß Calciumoxid nicht ausreichend in Kontakt kommt mit den entstandenen nichtmetallischen Einschlüssen, wie z.B. $\alpha$-Aluminiumoxid. Infolgedessen sind die durch die Reaktion zwischen Calciumoxid und den nichtmetallischen Einschlüssen wie z.B. $\alpha$-Aluminiumoxid entstandenen Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt nicht ausreichend, um wirksam zu verhindern, daß sich die nichtmetallischen Einschlüsse wie $\alpha$-Aluminiumoxid an die Oberfläche der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl heften und sich dort ansammeln.

Weiters ist aus der US-PS 4 849 383 eine Düse bekannt, deren feuerfestes Material Zirkondioxidklinker ist, der zwischen 40 und 89 Gew.-% Calziumzirkonat enthält, wobei der Gehalt an Calciumoxid im Zirkondioxidklinker im bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkondioxidklinker liegt.

Die US-PS 4 568 007 zeigt eine Düse, deren feuerfestes Material Graphit zwischen 10 und 35 Gew.-% aufweist. Eine vergleichbare Düse ist in der DE-B1 29 36 480 gelehrt. Desgleichen ist der DE-A1 32 45 672 eine Graphit enthaltende Düse entnehmbar.

Unter solchen Umständen besteht eine starke Nachfrage nach einer Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl, die es ermöglicht, ein Verkleinern oder Verstopfen der Düsenöffnung und eine Verschlechterung der Struktur des die Düse bildenden feuerfesten Materials auf ökonomische Weise und über einen längeren Zeitraum zu verhindern, ohne Verwendung eines Hilfsmittels, wie dem Ausströmen eines Edelgases. Bislang ist eine solche Düse noch nicht vorgeschlagen worden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Schaffung einer Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl, die es ermöglicht, ein Verkleinern oder Verstopfen der Düsenöffnung und eine Verschlechterung der Struktur des die Düse bildenden feuerfesten Materials ökonomisch und über einen längeren Zeitraum zu verhindern, ohne Verwendung eines Hilfsmittels, wie dem Ausströmen eines Edelgases.

Diese Aufgabe wird mit einer Düse der eingangs angegebenen Art dadurch gelöst, daß erfindungsgemäß das feuerfeste Material Calciumsilikat zwischen 1 und 25 Gew.-% enthält, wobei der Gehalt an Calciumoxid im Calciumsilikat im Bereich von 40 bis 54 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Calciumsilikat liegt.

Mit der beanspruchten Düse ist es möglich, heftige Reaktionen des Calciumoxides mit Wasser oder Feuchtigkeit in der Luft zu verhindern, die Reaktion zwischen Calciumoxid und $\alpha$-Aluminiumoxid zu erleichtern, diese Reaktion über eine lange Zeit andauern zu lassen, um Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt, wie $CaO.Al_2O_3$ und $3CaO.Al_2O_3$, zu erzeugen. Auf diese Weise wird über lange Zeit wirksam verhindert, daß nichtmetallische Einschlüsse, wie $\alpha$-Aluminiumoxid, an der Oberfläche der Düsenbohrung anhaften und sich ansammeln, was den technischen Effekt der Erfindung ausmacht und auf Seite 11/2. Abs. der Beschreibung geoffenbart ist.

In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung kann der Gehalt an Calciumsilikat im Bereich von 2 bis 20 Gew.-% liegen.

Weiters kann die gesamte Düse aus dem feuerfesten Material gebildet sein.

Alternativ kann der gesamte innere Abschnitt der Düse, der die Bohrung umgibt, aus dem feuerfesten Material gebildet sein.

Vorteilhaft ist ferner, wenn daß der Zirkondioxidklinker eine durchschnittliche Teilchengröße bis zu 44 µm, das Graphit eine durchschnittliche Teilchengröße bis zu 500 µm und das Calciumsilikat eine durchschnittliche Teilchengröße bis zu 44 µm aufweisen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele näher erläutert, die in den Zeichnungen dargestellt sind; es zeigen

Fig. 1 eine schematische vertikale Schnittdarstellung, welche eine erste Ausführungsform der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß der vorliegenden Erfindung als Tauchdüse zeigt; und

Fig. 2 eine schematische vertikale Schnittdarstellung, welche eine zweite Ausführungsform der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß der vorliegenden Erfindung als Tauchdüse zeigt.

Ausgehend von der oben beschriebenen Situation wurden ausführliche Studien durchgeführt, um eine Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl zu entwickeln, die es ermöglicht, ein Verkleinern oder Verstopfen der Öffnung der Düse und eine Verschlechterung der Struktur des die Düsen bildenden feuerfesten Materials auf ökonomische Weise und für längere Zeit zu verhindern, ohne Verwendung mechanischer Hilfsmittel, wie z.B. dem Ausströmen eines Edelgases.

Somit kam man zu den folgenden Ergebnissen: Durch die Herstellung einer Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl mit einem feuerfesten Material, welches Zirkondioxidklinker enthält, der Calciumzirkonat enthält, ist es möglich, eine heftige Reaktion von Calciumoxid mit Wasser oder Feuchtigkeit in der Luft zu verhindern und somit eine Verschlechterung der Struktur der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl. Insbesondere wird Zirkondioxidklinker, der Calciumzirkonat enthält und eine vorgeschriebene Teilchengröße aufweist, dadurch hergestellt, daß man Calciumoxid und Zirkondioxid in einem Elektroofen auf eine hohe Temperatur von mindestens 1600 °C aufheizt, die entstandene Schmelze dann abkühlt, damit sie sich verfestigt, und daß man den entstandenen Feststoff dann pulverisiert. Der so hergestellte Zirkondioxidklinker, der Calciumzirkonat ($CaO \cdot ZrO_2$) enthält, ist ähnlich stabil wie stabilisiertes Zirkondioxid und besitzt einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizient und verhindert eine heftige Reaktion von Calciumoxid mit Wasser oder Feuchtigkeit in der Luft, wodurch eine Verschlechterung der Struktur der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl verhindert wird.

Wenn der oben genannte Zirkondioxidklinker, der Calciumzirkonat enthält, neben dem Calciumsilikat ($CaO \cdot SiO_2$) vorhanden ist, kann sich das Calciumoxid in jedem Teilchen des Zirkondioxidklinkers unter dem Einfluß des ebenfalls vorhandenen Calciumsilikats leicht zur Oberfläche jedes Teilchens des Zirkondioxidklinkers bewegen. Mit anderen Worten, Calciumoxid, das mit α-Aluminiumoxid im geschmolzenen Stahl reagieren soll, was der Hauptbestandteil der nichtmetallischen Einschlüsse ist, die an der Oberfläche der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl haften, bewegt sich zur Oberfläche jedes Teilchens des Zirkondioxidklinkers und sammelt sich dort an.

Zusätzlich zu der oben genannten Funktion hat Calciumsilikat ferner die Aufgabe, die Menge an Calciumoxid aufzufüllen, die mit α-Aluminiumoxid im geschmolzenen Stahl reagieren soll.

Außerdem führt das Calciumsilikat, das wenig feuerfest ist, im Falle seiner Verwendung zusammen mit Graphit und Zirkondioxidklinker, der Calciumzirkonat enthält, niemals zu einer Verschlechterung der Feuerfestigkeit des feuerfesten Materials.

Es ist somit möglich, eine heftige Reaktion von Calciumoxid mit Wasser oder Feuchtigkeit in der Luft zu verhindern, die Reaktion zwischen Calciumoxid und α-Aluminiumoxid zu erleichtern, ein langes Andauern einer solchen Reaktion zu gewährleisten, um Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt zu erzeugen, wie z.B. $CaO \cdot Al_2O_3$ und $3CaO \cdot Al_2O_3$, und somit wirksam und über einen langen Zeitraum zu verhindern, daß sich nichtmetallische Einschlüsse, wie z.B. α-Aluminiumoxid, an die Oberfläche der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl heften oder sich dort ansammeln.

Die vorliegende Erfindung wurde auf der Grundlage der oben genannten Ergebnisse gemacht. Wenigstens ein Teil eines inneren Abschnitts der erfindungsgemäßen Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl, welcher eine Öffnung der Düse bildet, ist aus einem feuerfesten Material gebildet, das im wesentlichen besteht aus:

Zirkondioxidklinker, der Calciumzirkonat enthält : 40 bis 89 Gew.-%,

wobei der Gehalt an Calciumoxid in diesem Zirkondioxidklinker im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkondioxidklinker liegt;

Graphit : 10 bis 35 Gew.-%;

und

Calciumsilikat : 1 bis 25 Gew.-%,

wobei der Gehalt an Calciumoxid in diesem Calciumsilikat im Bereich von 40 bis 54 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Calciumsilikat liegt.

In den folgenden Abschnitten werden nun die Gründe erläutert für die Einschränkung der chemischen Zusammensetzung des feuerfesten Materials, welches wenigstens einen Teil des inneren Abschnitts der erfindungsgemäßen Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl bildet, welcher eine Öffnung der Düse bildet, wie oben erwähnt.

(1) Zirkondioxidklinker, der Calciumzirkonat enthält:

Zirkondioxidklinker hat einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten und besitzt eine hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit. Wenn jedoch der Anteil des Zirkondioxidklinkers unter 40 Gew.-% liegt, reicht die Menge des Calciumoxids, welches mit den nichtmetallischen Einschlüssen in dem geschmolzenen Stahl, wie z.B. α-Aluminiumoxid, reagieren soll, nicht mehr aus, so daß unmöglich verhindert werden kann, daß sich die nichtmetallischen Einschlüsse wie z.B. α-Aluminiumoxid an die Oberfläche der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl heften und sich dort ansammeln. Andererseits, wenn der Anteil des Zirkondioxidklinkers über 89 Gew.-% liegt, kommt es zu einer Abnormität des Wärmeausdehnungskoeffizienten, und bei einer Temperatur von mindestens etwa 900 °C verschlechtert sich die Temperaturwechselbeständigkeit. Der Gehalt an zirkondioxidklinker sollte daher begrenzt werden auf einen Bereich von 40 bis 89 Gew.-%. Zirkondioxidklinker sollte vorzugsweise eine durchschnittliche Teilchengröße von bis zu 44 µm besitzen, um eine zufriedenstellende Glattheit der Düsenoberfläche zu gewährleisten.

(2) Im Zirkondioxidklinker enthaltenes Calciumoxid, welches Calciumzirkonat enthält:

Im Zirkondioxidklinker enthaltenes Calciumoxid, dessen Eigenschaft, heftig mit Wasser oder Feuchtigkeit in der Luft zu reagieren, weitgehend herabgesetzt ist, reagiert mit den nichtmetallischen Einschlüssen wie z.B. α-Aluminiumoxid im geschmolzenen Stahl, und erzeugt Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt. Wenn jedoch der Gehalt an Calciumoxid im Zirkondioxidklinker unter 8 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkondioxidklinker liegt, kann der oben beschriebene gewünschte Effekt nicht erzielt werden, und das Vorhandensein von Baddeleyit ($ZrO_2$) im Zirkondioxidklinker führt zur Verschlechterung der Struktur der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl. Andererseits, wenn der Gehalt an Calciumoxid im Zirkondioxidklinker über 35 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkondioxidklinker liegt, ist Calciumoxid, das nicht zu Calciumzirkonat gelöst wird, heftig mit Wasser oder Feuchtigkeit in der Luft reagiert und einen hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzt, nur im Zirkondioxidklinker vorhanden, was zu einer Verschlechterung der Struktur der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl führt. Der Gehalt an Calciumoxid im Zirkondioxidklinker sollte daher auf einen Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkondioxidklinker begrenzt werden.

(3) Graphit:

Graphit hat die Aufgabe, die Oxidationsbeständigkeit eines feuerfesten Materials und seine Benetzungsbeständigkeit gegen geschmolzenen Stahl zu verbessern und die Wärmeleitfähigkeit des feuerfesten Materials zu erhöhen. Natürlicher Graphit eignet sich besonders, um die oben genannte Aufgabe zu erfüllen. Wenn der Gehalt an Graphit jedoch unter 10 Gew.-% liegt, kann der oben beschriebene gewünschte Effekt nicht erzielt werden, und die Temperaturwechselbeständigkeit ist schlecht. Andererseits, wenn der Gehalt an Graphit über 35 Gew.-% liegt, verringert sich die Korrosionsbeständigkeit. Der Graphitgehalt sollte daher auf einen Bereich von 10 bis 35 Gew.-% begrenzt werden. Der Graphit sollte vorzugsweise eine durchschnittliche Teilchengröße von bis zu 500 µm besitzen, wenn die oben genannte Funktion verbessert werden soll.

(4) Calciumsilikat:

Calciumsilikat ($CaO \cdot SiO_2$) hat die Aufgabe, das Calciumoxid in jedem Teilchen des Zirkondioxidklinkers dazu zu veranlassen, sich zur Oberfläche jedes Teilchens des Zirkondioxidklinkers zu bewegen und sich dort anzusammeln. Calciumsilikat hat ferner die Aufgabe, die Menge Calciumoxid aufzufüllen, die mit α-Aluminiumoxid im geschmolzenen Stahl reagieren soll. Wenn der Gehalt an Calciumsilikat jedoch unter 1 Gew.-% liegt, kann der oben beschriebene gewünschte Effekt nicht erzielt werden. Andererseits, wenn der Gehalt an Calciumsilikat über 25 Gew.-% liegt, verschlechtert sich die Struktur des feuerfesten Materials und führt so zu einer niedrigeren Korrosionsbeständigkeit und einer niedrigeren Feuerfestigkeit. Der Gehalt an Calciumsilikat sollte daher auf einen Bereich von 1 bis 25 Gew.-% begrenzt werden, vorzugsweise auf einen Bereich von 2 bis 20 Gew.-%. Wenn es darum geht, die oben genannten Funktionen von Calciumsili-

kat zu verbessern und eine zufriedenstellende Glattheit der Düsenoberfläche zu erreichen, sollte Calciumsilikat vorzugsweise eine durchschnittliche Teilchengröße von bis zu 44 µm besitzen. Als Calciumsilikat kann beispielsweise Calciummetasilikat verwendet werden, das 48,3 Gew.-% CaO und 51,7 Gew.-% $SiO_2$ enthält.

(5) Calciumoxid, das in Calciumsilikat enthalten ist:

In Calciumsilikat ($CaO \cdot SiO_2$) enthaltenes Calciumoxid hat die Aufgabe, die Menge Calciumoxid im Zirkondioxidklinker aufzufüllen, die mit α-Aluminiumoxid im geschmolzenen Stahl reagieren soll. Wenn das Molverhältnis von Calciumoxid zu Siliciumoxid im Calciumsilikat 1 : 1 beträgt, wird das im Calciumsilikat enthaltene Calciumoxid niemals heftig mit Wasser oder Feuchtigkeit in der Luft reagieren. Wenn der Gehalt von Calciumoxid im Calciumsilikat unter 40 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Calciumsilikat liegt, kann der oben beschriebene gewünschte Effekt des Auffüllens der Menge Calciumoxid im Zirkondioxidklinker nicht erreicht werden. Andererseits, wenn der Gehalt an Calciumoxid im Calciumsilikat über 54 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Calciumsilikat beträgt, reagiert Calciumoxid, das nicht zu Calciumsilikat gelöst ist, heftig mit Wasser oder Feuchtigkeit in der Luft, so daß sich die Struktur der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl verschlechtert. Der Gehalt an Calciumoxid im Calciumsilikat sollte daher auf einen Bereich von 40 bis 54 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Calciumsilikat begrenzt werden.

Um die Temperaturwechselbeständigkeit und die Oxidationsbeständigkeit des die Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl bildenden feuerfesten Materials zu verbessern, kann ferner Siliciumcarbid zugegeben werden.

Nun werden die Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl mit Bezug auf die Zeichnungen näher erläutert.

Fig. 1 ist eine schematische vertikale Schnittdarstellung einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl als Tauchdüse. Die Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß der zweiten Ausführungsform wird als Tauchdüse verwendet, die zwischen einem Zwischenbehälter und einer vertikalen, unterhalb des Zwischenbehälters angeordneten Gießform angeordnet ist. Wie in Fig. 1 dargestellt, besitzt die Düse 4 zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entlang ihrer Achse eine Öffnung 1, durch die geschmolzener Stahl fließt. Ein innerer Abschnitt 2 der Düse 4 zum Gießen von geschmolzenem Stahl, welcher die Öffnung 1 bildet, besteht aus einem feuerfesten Material, das die oben genannte chemische Zusammensetzung aufweist. Ein den inneren Abschnitt 2 umgebender äußerer Abschnitt 3 besteht aus einem feuerfesten Material, beispielsweise aus einem feuerfesten Material aus Aluminiumoxidgraphit, mit einer exzellenten Erosionsbeständigkeit gegen geschmolzenen Stahl. Bei der oben genannten Düse 4 zum Gießen von geschmolzenem Stahl ist es möglich, lange Zeit zu verhindern, daß sich die nichtmetallischen Einschlüsse, wie z.B. α-Aluminiumoxid,im geschmolzenen Stahl an die Oberfläche des die Öffnung 1 bildenden inneren Abschnitts 2 der Düse 4 zum Gießen von geschmolzenem Stahl heften und sich dort ansammeln.

Fig. 2 ist eine schematische vertikale Schnittdarstellung einer zweiten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl als Tauchdüse.

Wie in Fig. 2 dargestellt, ist eine Düse 4 zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung von der Konstruktion her identisch mit der oben genannten Düse 4 zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung, mit der Ausnahme daß der gesamte untere Abschnitt der Düse 4 zum Gießen von geschmolzenem Stahl, der einen unteren Abschnitt einer Öffnung 1 bildet, aus einem feuerfesten Material gebildet ist, welches die oben genannte chemische Zusammensetzung besitzt. Daher werden den gleichen Bauteilen wie denen in der ersten Ausführungsform die gleichen Bezugszeichen zugeordnet, und die Beschreibung derselben wird weggelassen.

Die Düse 4 zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß der zweiten Ausführungsform hat eine längere Lebensdauer als die Düse 4 zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß der ersten Ausführungsform, da das feuerfeste Material mit der oben genannten chemischen Zusammensetzung, welches den unteren Abschnitt der Öffnung 1 bildet, wo die Reaktion zwischen Calciumoxid und den nichtmetallischen Einschlüssen wie z.B. α-Aluminiumoxid höchst wirksam stattfindet, eine ausreichende Dicke besitzt, wie in Fig. 2 dargestellt.

Nun wird die Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß der vorliegenden Erfindung anhand eines Beispiels ausführlicher beschrieben.

BEISPIEL

Zunächst werden Calciumoxid (CaO) und Zirkondioxid ($ZrO_2$) in einem Elektroofen bei einer Temperatur von mindestens 1600 °C geschmolzen, dann wurde die entstandene Schmelze auf Zimmertemperatur abgekühlt, um sie zu verfestigen, und dann wurde der entstandene Feststoff in einer Kugelmühle pulverisiert, um Zirkondioxidklinker einer durchschnittlichen Teilchengröße von bis zu 44 µm herzustellen, welcher Calciumzirkonat ($CaO \cdot ZrO_2$) enthält. Der Gehalt an Calciumoxid in dem so hergestellten Zirkondioxidklinker lag im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkondioxidklinker.

Dann wurde Phenolharz in Form von Pulver und Flüssigkeit in einer Menge im Bereich von 5 bis 10 Gew.-% jedem der gemischten Ausgangsmaterialien Nr. 1 bis 4 einschließlich dem oben genannten, Calciumzirkonat enthaltenden Zirkondioxidklinker zugegeben, wobei diese Ausgangsmaterialien die in Tabelle 1 dargestellten chemischen Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung besitzen. Jedes dieser mit Phenolharz versetzten, gemischten Ausgangsmaterialien Nr. 1 bis 4 wurde gemischt und geknetet, um eine geknetete Masse zu erhalten. Ein Formling mit den Maßen 30 mm x 30 mm x 230 mm zum Testen des Grades der Haftung der nichtmetallischen Einschlüsse, wie z.B. α-Aluminium, und der Korrosionsbeständigkeit gegen geschmolzenen Stahl, und ein anderer rohrförmiger Formling mit einem Außendurchmesser von 100 mm, einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Länge von 250 mm zum Testen der Temperaturwechselbeständigkeit wurden aus jeder der so erhaltenen gekneteten Massen gebildet. Dann wurden diese Formlinge bei einer Temperatur im Bereich von 1000 bis 1200 °C im Reduktionsofen gebrannt, um Proben Nr. 1 bis 4 gemäß der vorliegenden Erfindung herzustellen (nachfolgend bezeichnet als "erfindungsgemäße Proben").

Dann wurde Phenolharz in Form von Pulver und Flüssigkeit in einer Menge im Bereich von 5 bis 10 Gew.-% jedem der gemischten Ausgangsmaterialien Nr. 5 bis 9 einschließlich dem oben genannten Zirkondioxidklinker zugegeben, wobei diese Ausgangsmaterialien die in Tabelle 1 dargestellten chemischen Zusammensetzungen außerhalb der vorliegenden Erfindung besitzen. Jedes dieser mit Phenolharz versetzten, gemischten Ausgangsmaterialien Nr. 5 bis 9 wurde gemischt und geknetet, um eine geknetete Masse zu erhalten. Ein Formling mit den Maßen 30 mm x 30 mm x 230 mm zum Testen des Grades der Haftung der nichtmetallischen Einschlüsse, wie z.B. α-Aluminiumoxid, und der Korrosionsbeständigkeit gegen geschmolzenen Stahl, und ein anderer rohrförmiger Formling mit einem Außendurchmesser von 100 mm, einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Länge von 250 mm zum Testen der Temperaturwechselbeständigkeit wurden aus jeder der so erhaltenen gekneteten Massen gebildet. Dann wurden diese Formlinge bei einer Temperatur im Bereich von 1000 bis 1200 °C im Reduktionsofen gebrannt, um Proben Nr. 5 bis 9 außerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung herzustellen (nachfolgend bezeichnet als "Vergleichsproben").

Tabelle 1

(Gew.-%)

| Chemische Zusammensetzung der gemischten Ausgangsmaterialien | Erfindungsgemäße Probe Nr.1 | Nr.2 | Nr.3 | Nr.4 | Vergleichsprobe Nr.5 | Nr.6 | Nr.7 | Nr.8 | Nr.9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calciumzirkonat (44 µm) enthaltender Zirkondioxidklinker | 78 | 75 | 70 | 60 | 90 | 50 | 50 | - | - |
| Graphit (500 µm) | 20 | 20 | 20 | 20 | 10 | 20 | 40 | 20 | 20 |
| Calciumsilikat (44 µm) | 2 | 5 | 10 | 20 | - | 30 | 10 | - | - |
| Kubisches Zirkondioxid | - | - | - | - | - | - | - | 55 | - |
| Baddeleyit | - | - | - | - | - | - | - | 15 | - |
| Siliciumcarbid | - | - | - | - | - | - | - | 10 | 5 |
| Aluminiumoxid | - | - | - | - | - | - | - | - | 75 |

Für jede der oben genannten erfindungsgemäßen Proben Nr. 1 bis 4 und für die Vergleichsproben Nr. 5 bis 9 wurden die Schüttdichte und die Porosität gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Dann wurde jede der rohrförmigen, erfindungsgemäßen Proben Nr. 1 bis 4 und die rohrförmigen Vergleichsproben Nr. 5 bis 9 mit einem Außendurchmesser von 100 mm, einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Länge von 250 mm in einem Elektroofen 30 Minuten lang auf eine Temperatur von 1500 °C erhitzt und dann rasch mit Wasser abgekühlt, um die Temperaturwechselbeständigkeit zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Anschließend wurde jede der erfindungsgemäßen Proben Nr. 1 bis 4 und der Vergleichsproben Nr. 5 bis 9 mit den Maßen 30 mm x 30 mm x 230 mm bei einer Temperatur von 1550 °C 180 Minuten in geschmolzenen Stahl getaucht, der Aluminium in einer Menge im Bereich von 0,03 bis 0,05 Gew.-% enthielt, um das Erosionsverhältnis (%) und den Grad der Haftung (mm) der nichtmetallischen Einschlüsse, wie z.B. α-Aluminiumoxid, zu untersuchen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

| | Erfindungsgemäße Probe | | | | Vergleichsprobe | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Nr.1 | Nr.2 | Nr.3 | Nr.4 | Nr.5 | Nr.6 | Nr.7 | Nr.8 | Nr.9 |
| Porosität (%) | 20,4 | 19,8 | 19,0 | 18,6 | 19,8 | 17,0 | 19,5 | 19,3 | 18,7 |
| Spezifische Schüttdichte | 2,90 | 2,82 | 2,76 | 2,73 | 3,15 | 2,67 | 2,40 | 3,49 | 2,67 |
| Erosionsverhältnis (%) | 8 | 10 | 11 | 15 | 3 | 26 | 30 | 3 | 3 |
| Temperaturwechselbeständigkeit | Kein Riß | Kein Riß | Kein Riß | Kein Riß | Risse | Risse | Kein Riß | Kein Riß | Kein Riß |
| Grad d. Haftung von Aluminiumoxid (mm) | Fast Null | Fast Null | Fast Null | Fast Null | 15 | Fast Null | Fast Null | 15 | 15 |

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, zeigen alle erfindungsgemäßen Proben Nr. 1 bis 4 ein niedriges Erosionsverhältnis, so daß eine Verschlechterung der Struktur des feuerfesten Materials vermieden werden kann. Außerdem besitzen die erfindungsgemäßen Proben Nr. 1 bis 4 eine hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit und zeigen keine Haftung der nichtmetallischen Einschlüsse, wie z.B. α-Aluminiumoxid, so daß ein Verkleinern oder Verstopfen der Öffnung der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl wirksam verhindert werden kann. Die Vergleichsproben Nr. 5 bis 9 zeigen dagegen eine starke Haftung der nichtmetallischen Einschlüsse, wie z.B. α-Aluminiumoxid, wenn das Erosionsverhältnis niedrig ist, wogegen die Vergleichsproben Nr. 5 bis 9 ein hohes Erosionsverhältnis haben, wenn keine Haftung der nichtmetallischen Einschlüsse, wie z.B. α-Aluminiumoxid, auftritt. Insbesondere hat die Vergleichsprobe Nr. 5 eine sehr schlechte Temperaturwechselbeständigkeit, da der Gehalt an Calciumzirkonat enthaltendem Zirkondioxidklinker außerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung hoch ist. Außerdem zeigt die Vergleichsprobe Nr. 5 eine hohe Haftung der nichtmetallischen Einschlüsse wie z.B. α-Aluminiumoxid da sie kein Calciumsilikat enthält. Die Vergleichsprobe Nr. 6 hat eine sehr schlechte Korrosionsbeständigkeit gegen geschmolzenen Stahl, da der Gehalt an Calciumsilikat außerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung hoch ist. Die Vergleichsprobe Nr. 7 besitzt eine sehr schlechte Korrosionsbeständigkeit gegen geschmolzenen Stahl, da der Graphitgehalt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung hoch ist, obwohl der Gehalt an Calciumzirkonat enthaltendem Zirkondioxidklinker und der Gehalt an Calciumsilikat im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegen. Die Vergleichsproben Nr. 8 und 9 Zeigen eine hohe Haftung der nichtmetallischen Einschlüsse wie z.B. α-Aluminiumoxid, da sie weder Calciumzirkonat enthaltenden Zirkondioxidklinker noch Calciumsilikat enthalten.

Mit der Düse zum Gießen von geschmolzenem Stahl gemäß der vorliegenden Erfindung kann, wie oben ausführlich beschrieben, ein durch das Haften der nichtmetallischen Einschlüsse, wie z.B. α-Aluminiumoxid, verursachtes Verkleinern oder Verstopfen der Öffnung der Düse über lange Zeit sicher verhindert werden, ohne eine Verschlechterung der Struktur des feuerfesten Materials zu verursachen.

**Patentansprüche**

1. Düse zum Gießen von Stahlschmelze, mit einer entlang ihrer Achse verlaufenden Bohrung zum Durchfluß der Stahlschmelze, wobei wenigstens ein Teil des inneren Abschnittes der Düse, der die Bohrung umgibt, aus einem feuerfesten Material gebildet ist, das aus Zirkondioxidklinker, der zwischen 40 und 89 Gew.-% Calciumzirkonat enthält, wobei der Gehalt an Calciumoxid im Zirkondioxidklinker im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkondioxidklinker liegt, und Graphit zwischen 10 und 35 Gew.-% besteht, **dadurch gekennzeichnet**, daß das feuerfeste Material Calciumsilikat zwischen 1 und 25 Gew.-% enthält, wobei der Gehalt an Calciumoxid im Calciumsilikat im Bereich von 40 bis 54 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Calciumsilikat liegt.

2. Düse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt an Calciumsilikat im Bereich von 2 bis 20 Gew.-% liegt.

3. Düse nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die gesamte Düse aus dem feuerfesten Material gebildet ist.

4. Düse nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der gesamte innere Abschnitt der Düse, der die Bohrung umgibt, aus dem feuerfesten Material gebildet ist.

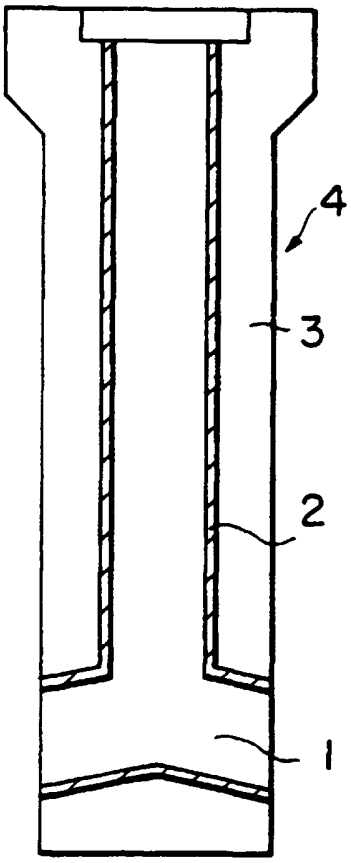
5. Düse nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Zirkondioxidklinker eine durchschnittliche Teilchengröße bis zu 44 µm, das Graphit eine durchschnittliche Teilchengröße bis zu 500 µm und das Calciumsilikat eine durchschnittliche Teilchengröße bis zu 44 µm aufweisen.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT
Ausgegeben 28.12.1998
Blatt 1

Patentschrift Nr. AT 404 567 B
Int. Cl.[6] : B22D 11/10
B22D 41/54

Fig. 1



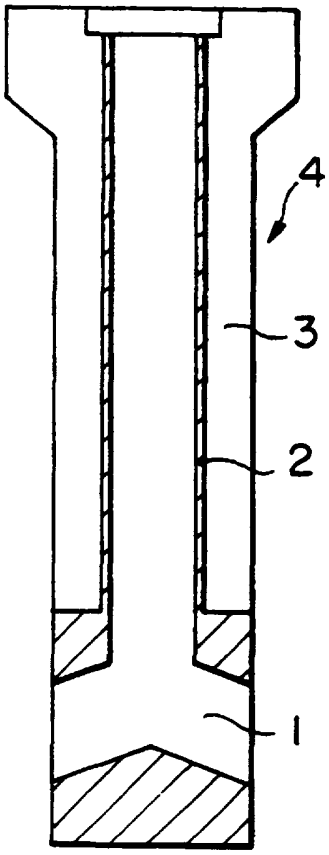


Fig. 2