



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 058 077 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
06.12.2000 Patentblatt 2000/49

(51) Int Cl.7: **F27D 1/00, F27D 1/08**

(21) Anmeldenummer: **00111666.4**

(22) Anmeldetag: **31.05.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **04.06.1999 DE 19925591**

(71) Anmelder: **Refratechnik Holding GmbH & Co. KG
85737 Ismaning (DE)**

(72) Erfinder:
• **Wienand, Hans
40625 Düsseldorf (DE)**
• **Jansen, Helge, Dr.
37133 Friedland (DE)**
• **Bartha, Peter, Dr.
37120 Bovenden (DE)**

(74) Vertreter: **Patentanwälte Dr. Solf & Zapf
Candidplatz 15
81543 München (DE)**

(54) **Feuerfester Versatz, insbesondere zur Herstellung eines Formkörpers und Verfahren zur Herstellung des Formkörpers**

(57) Die Erfindung betrifft einen feuerfesten Versatz aufweisen zumindest eine feuerfeste metalloxidische Komponente, zumindest eine Binderkomponente wie Harz oder Pech, gegebenenfalls Antioxidantien, zumindest ein Kohlenstoffträger wie Ruß und/oder Graphit so-

wie Armierungsfasern, die aus einem Edelstahlmaterial ausgebildet sind, welches bei Einsatztemperaturen eine Hülle aus dem feuerfesten Metalloxid an seiner Oberfläche ausbildet, sowie einen Formkörper aus dem Versatz und ein Verfahren zum Herstellen des Formkörpers.

EP 1 058 077 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Versatz, insbesondere zur Herstellung eines feuerfesten Formkörpers nach dem Oberbegriff des Anspruch 1, einen feuerfesten Formkörper nach dem Oberbegriff des Anspruch 29 sowie ein Verfahren zum Herstellen des Formkörpers nach dem Oberbegriff des Anspruch 31.

[0002] In der Eisen- und Stahlindustrie werden die verwendeten Reaktions- und Transportgefäße mit feuerfesten Materialien ausgemauert oder mit sogenannten Stampfmassen ausgekleidet. Derartige Gefäße sind insbesondere Konverter wie Aufblas- oder bodenblasende Konverter, in denen aus Roheisen Rohstahl gewonnen wird. Ferner werden sogenannte Stahlgießpfannen und Behandlungspfannen für sekundärmetallurgische Prozesse (Stahlveredelung) aber auch nachfolgende Baueinheiten des Stranggußsystems entsprechend feuerfest ausgekleidet.

[0003] Hierbei können beispielsweise Stahlgießpfannen sowohl tonerdereich ausgekleidet sein als auch eine basische Zustellung auf Basis MgO oder Dolomit aufweisen.

[0004] Üblicherweise werden insbesondere in Konvertern aber auch in Stahlpfannen Auskleidungen eingesetzt, bei denen das feuerfeste Material einen hohen Anteil eines Kohlenstoffträgers aufweist. Dieser Kohlenstoffträger kann in Form von Kunstharzen jeglicher Art, Teer oder Pech oder Graphit oder Mischungen aus diesen Bestandteilen bestehen.

[0005] Die Aufgaben der Kohlenstoffträger sind komplex. Der Kohlenstoff hat jedoch im wesentlichen die Funktion die Verschlackung der Formkörper zu minimieren in dem er die Benetzbarkeit der Oberfläche verringert und zudem offene Poren schließt.

[0006] Im Gebrauch verschleßen derartige feuerfeste Formkörper aufgrund verschiedener Vorgänge.

[0007] Ein Verschleißmechanismus ist, daß mehr oder weniger dünne von Schlacke infiltrierte oberflächliche Schichten des Formkörpers durch Auflösung und Abtragung bzw. Abplatzung verschleßen. Man spricht von einem thermochemischen Verschleiß.

[0008] Ferner ist ein thermomechanischer Verschleiß bekannt, der durch Abplatzungen unveränderter Steinbereiche aufgrund zu großer thermomechanischer Spannungen stattfindet.

[0009] Kohlenstoffhaltige Formkörper verschleßen zusätzlich auch durch Entkohlung der feuerseitigen Schichten.

[0010] Einer der häufigsten eingesetzten feuerfesten Rohstoffe ist MgO.

[0011] Formkörper auf Basis MgO zeichnen sich im allgemeinen durch hohe Feuerfestigkeit und sehr gute Beständigkeit gegenüber Schlacken, insbesondere gegenüber Schlacken hoher Basizität, aus, d.h. sie verfügen über große Vorteile gegenüber thermochemischer Beanspruchung. Als Nachteil, besonders in bezug auf das Temperaturwechselverhalten, ist der relativ hohe thermische Ausdehnungskoeffizient des MgO und sein hoher E-Modul anzuführen. Ferner weist MgO eine relativ hohe Wärmeleitung auf.

[0012] An feuerfesten Formkörpern bzw. feuerfesten Versätzen, welche einen hohen Anteil eines Kohlenstoffträgers als "Schlackenbremse" aufweisen, sind insbesondere pechgebundene Formkörper, insbesondere auf Basis Magnesias bekannt. Diese Magnesias- bzw. auch Dolomitsteine können mit Teer- bzw. Pechbindung gefertigt werden. Um pechhaltige Bindemittel verwenden zu können, werden diese grobkörnigen Magnesiasintermischungen schon im Silo auf ca. 100 °C und höher vorgeheizt und in beheizbaren Mischern mit Pech und eventuell Kohlenstoffzusätzen sowie gegebenenfalls vernetzenden Substanzen heiß gemischt. Nach dem Pressen der Formkörper werden diese in einem Temperofen bei ca. 300 °C wärmebehandelt. Durch das Tempern wird die Festigkeit der Steine erhöht und die Abplatzempfindlichkeit durch den Austritt leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe, besonders in der Aufheizphase des Konverters, merklich verringert. Bei derartigen Versätzen wird unter anderem darauf geachtet, Rohstoffe mit einem möglichst geringen Eisenoxid und Silikatgehalt sowie geringem Borgehalt, hoher Sinterdichte und mit großen Kristallen (Periklas) zu verwenden.

[0013] Um den Kohlenstoffgehalt zu erhöhen und zudem eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit zu erzielen, um die Wärme schneller an insbesondere wassergekühlte Außenwände abzuführen ist es bekannt, feuerfeste Rohstoffe mit Graphit zu vermischen und mit einer Harz- bzw. Pechbindung zu versehen.

[0014] Ferner sind ungebrannte Formkörper, d.h. Formkörper, die nicht mit einer keramischen Bindung erzeugt wurden, nur aus dem Bindeteer, bekannt und es wurden Formkörper entwickelt, welche neben der feuerfesten oxidischen Komponente (beispielsweise Magnesias) einen durchgehenden Verband von Graphitplättchen aufweisen. Weiterentwicklungen sahen vor, Kohlenstoff in Form von Ruß mit dem Ergebnis einer größeren Haltbarkeit der Formkörper einzusetzen. Es hat sich herausgestellt, daß bei der Verwendung größerer Graphitmengen, insbesondere synthetische Harze (Resolharze, Novolakharze) als Binder auch für derartige Formkörper günstig sind.

[0015] Ausgehend von teergebundenen Sinterdolomit oder Magnesiassteinen sind somit pech- oder harzgebundene Zweikomponentensteine entwickelt worden, die in bezug auf die chemische Resistenz die Vorteile der feuerfesten Oxide und die des Graphits in sich vereinen.

[0016] Generell werden Formkörper mit einer Harzbindung und Graphit dadurch hergestellt, daß die Komponenten kalt gemischt, unter hohem Preßdruck geformt und anschließend bei ca. 200 °C gehärtet werden. Die Härtemechanismen hängen dabei unter anderem davon ab, ob ein Einkomponentenharz (Resolharz) oder ein Zweikomponentenharz mit Härter (Novolakharze) verwendet wird.

[0017] Der Gehalt an Harz liegt üblicherweise zwischen 2 und 5 %, der Anteil von Graphit kann zwischen ca. 7 und 20 % betragen, wobei um die 15 % als üblich angesehen werden können.

[0018] Zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von kohlenstoffhaltigen Steinen können zusätzlich noch Antioxidantien, insbesondere in Form von Metallen wie Al, Mg oder Si zugesetzt werden.

[0019] Zu den bereits beschriebenen Verschleißmechanismen kommt hinzu, daß im Konverterbetrieb dem Roheisen Stahlschrott zugegeben wird, welcher anschließend niedergeschmolzen wird. Dieser Stahlschrott wird dem Konverter aufgegeben, fällt in den Konverter und belastet hierbei in erheblicher Weise, insbesondere durch direkten Aufprall die feuerfeste Auskleidung. Ferner wird gegebenenfalls ein mechanischer Verschleiß durch Temperaturwechsel bedingte Spannungen während des Aufheizens oder beim Wiederaufheizen nach stärkerem Abkühlen verursacht, welcher sich in Abplatzungen äußert. Ferner gibt es einen Verschleiß durch Erosion im Bereich starker Strömungen, z.B. der Roh-eisenaufprallstelle (Gießstrahlaufprall und in Düsenbereichen).

[0020] Auch in anderen Bereichen der Stahlgewinnung und -verarbeitung, insbesondere in metallurgischen Pfannen wird die feuerfeste Auskleidung, insbesondere auch im Gießstrahlaufprallbereich stark belastet. Die Lebensdauer der beschriebenen Aggregate wird im wesentlichen durch den Verschleiß an diesen Hauptbeanspruchungsstellen bestimmt.

[0021] Um die mechanische Widerstandsfähigkeit derartiger feuerfester Auskleidungen, insbesondere feuerfester Formkörper zu verbessern, wird in der DE 196 43 111 A1 vorgeschlagen, in die Formkörper während der Herstellung Armierungskörper einzubringen, die den Formkörper gegenüber Stoßbelastungen resistenter machen sollen. Die Armierungskörper sollen insbesondere aus Drahtelementen aus hochwarmfesten Stahl bestehen, wobei als besondere Ausführungsform eine angenäherte Z-Form dieser Elemente vorgeschlagen wird.

[0022] In Versuchen hat sich gezeigt, daß eine derartige Armierung mit Stahldraht aber auch die Armierung mit Stahlfasern in Form einer in den Formkörper eingearbeiteten Stahlwolle derartige mechanische Verbesserungen nicht ermöglicht. Zum einen ist eine Verpressung des mit Stahldrahtstücken vermischten Materials auf den gewünschten und notwendigen Verdichtungsgrad nicht möglich. Zum anderen wird beim Pressen eine nichterwünschte Preßlagenbildung, insbesondere bei Verwendung von Stahlwolle erzielt, wobei die beobachteten Inhomogenitäten schon während es Mischens entstehen. Bei den Stahlarmierungselementen handelt es sich um gezogene Stahldrähte, welche im Stein beim Preßvorgang im wesentlichen elastisch verformt werden. D.h. die Verformungsenergie wird gespeichert, so daß der Stein nach der Pressung durch die Rückstellkräfte in den gezogenen Stahldrähten wieder auseinandergetrieben wird. Eine zufriedenstellende Verdichtung des Steinmaterials oder eine ausreichende Maßhaltigkeit und damit auch eine entsprechende Grünfestigkeit des fertigen Formkörpers sind hiermit nicht zu erzielen. Ferner erlauben derartige Formkörper es nicht, sie sicher zu handhaben, da nach dem Pressen durch die Rückstellkräfte Drahtelemente aus den Oberflächen des Formkörpers herausstehen, die eine erhebliche Verletzungsgefahr für das die Formkörper weiterverarbeitende oder einbauende Personal darstellen.

[0023] Ferner schmelzen die Stahlarmierungselemente während des Einsatzes auf. Untersuchungen an mit den Stahlelementen ausgerüsteten Formkörpern nach dem Einsatz haben gezeigt, daß die Stahldrähte komplett aufgeschmolzen sind und die Schmelze im Steingefüge, insbesondere entlang der Korngrenzen und in den Zwickeln fein verteilt vorliegt, so daß die Stahldrähte schon nach kurzer Einsatzdauer als zusammenhängende Elemente nicht mehr lokalisierbar sind. Somit können derartige Stahldrahtelemente oder -fasern - sofern sie überhaupt in Stein verarbeitbar sind - lediglich zu einer eventuell verbesserten Festigkeit im Grünzustand des Steines beitragen. Sobald der Formkörper eine bestimmte Temperaturschwelle überschritten hat, bzw. im Einsatz ist, ist eine positive Wirkung der Stahlfasern nicht mehr nachweisbar.

[0024] Aufgabe der Erfindung ist es, einen feuerfesten, Armierungen enthaltenden Versatz, insbesondere für die Herstellung von Formkörpern zu schaffen, der eine hohe Grünfestigkeit des Formkörpers, eine verbesserte Verschleißresistenz, insbesondere bei Schlag-, Prall oder Stoßbelastung sowie eine erhöhte Temperaturwechselbeständigkeit aufweist.

[0025] Diese Aufgabe wird mit einem feuerfesten Versatz bzw. Material, insbesondere zum Herstellen eines Formkörpers mit den Merkmalen des Anspruch 1, einem feuerfestem Formkörper mit den Merkmalen des Anspruch 29, sowie einem Verfahren zum Herstellen des Formkörpers mit den Merkmalen des Anspruch 31 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0026] Erfindungsgemäß weist der feuerfeste Versatz bzw. das feuerfeste Material zumindest eine feuerfeste metalloxidische Komponente, eine Binderkomponente wie Harz oder Pech, gegebenenfalls Antioxidantien, insbesondere metallische Antioxidantien, einen Kohlenstoffträger wie Ruß- und/oder Graphit sowie Armierungsfasern auf, die aus einem Edelstahlmaterial ausgebildet sind, welches bei Einsatztemperaturen eine Hülle aus dem feuerfesten Metalloxid ausbildet.

[0027] Erfindungsgemäß wurde ein Armierungskörper ausgewählt, welcher sich mit den übrigen Bestandteilen des Versatzes ohne Probleme insbesondere ohne die Bildung von Nestern, Lagen oder anderen Inhomogenitäten vermischen läßt und zudem schon beim Mischen gut an die anderen Komponenten angebunden wird. Ferner wurde für die Herstellung von Formkörpern das Material für die Armierung dahingehend ausgewählt, daß es eine Verformbarkeit

bzw. Duktilität derart aufweist, daß beim Pressen des Versatzes zu Formkörpern durch diese Armierungskörper keine nennenswerte Preß- bzw. Verformungsenergie gespeichert wird, so daß eine Elastizität, dahingehend, daß die Elemente ihre ursprüngliche Form aufgrund von Rückstellkräften wieder annehmen wollen, nicht auftritt. Die Armierungselemente werden somit in das durch das Pressen entstehende Formkörpergefüge eingepreßt ohne dieses anschließend auseinander zu treiben. Ferner wurde eine Auswahl dahingehend getroffen, daß das die Armierungskörper ausbildende Material während des Aufheizens des Versatzes insbesondere als Formkörper eine Zunderschicht an der Oberfläche ausbildet, d.h. daß es zu einer oberflächlichen Oxidation des Materials kommt, ohne daß diese Oxidation zu weit in das Innere des Materials fortschreitet und so das Element durch eine weitergehende Oxidation zerstört. Ferner wurde das Material dahingehend ausgewählt, daß eine Umwandlung in die flüssige Phase möglichst langsam und erst bei möglichst hohen Temperaturen abläuft, so daß die Faser möglichst lange eigenstabil bleibt.

[0028] Erfindungsgemäß wurde zudem herausgefunden, daß sich an dieser dünnen verzunderten Oberfläche des Armierungsmaterials eine Ummantelung bzw. ein Saum aus dem feuerfesten oxidischen Materials ausbildet, wobei sich dieser Saum derart ausbildet, daß eine, das Armierungselement umgebende feuerfeste Hülle ausgebildet wird.

[0029] Es wurde herausgefunden, daß sich mit dem Einmischen der speziell ausgewählten Armierungselemente und den gebildeten Hüllen gezielt Störungsstellen im Formkörper nach Art, Größe, Form, Anzahl und Verteilung erzielen lassen. Bei dem erfindungsgemäßen Versatz ist von Vorteil, daß sich durch die spezielle Auswahl des Armierungsmaterials, dessen Form und Größe eine deutliche Verbesserung der mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften eines aus dem Versatz hergestellten Formkörpers erzielen lassen. Insbesondere im kalten aber auch im mittleren Temperaturbereich wurden Erhöhungen der Festigkeit, insbesondere auch der Zugfestigkeit erzielt, wobei im Hochtemperaturbereich eine deutlich erhöhte Resistenz gegen Stoß-, Prall- und Schlagbelastungen sowie eine deutlich verbesserte Temperaturwechselbeständigkeit erzielt wurden. Die Verbesserung der Temperaturwechselbeständigkeit kann auf die gezielte Erzeugung der Störstellen zurückgeführt werden. Die Erhöhung der Resistenz bzw. der Verschleißfestigkeit gegenüber Stoß-, Prall- und Schlagbelastungen kann darauf zurückgeführt werden, daß die im Hochtemperaturbereich flüssigen Armierungselemente durch die feuerfeste Umhüllung wie Kissen wirken, welche in der Lage sind, wie hydraulische Stoßdämpfer, Stöße und Schläge abzufangen.

[0030] Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft auch anhand einer Abbildung und anhand von Ausführungsbeispielen erläutert, wobei die Abbildung den Querschnitt durch einen Teilbereich eines aus dem erfindungsgemäßen Versatz ausgebildeten Formkörpers zeigt, in dem ein erfindungsgemäßes verwendetes Armierungselement im Querschnitt zu sehen ist.

[0031] Der erfindungsgemäße feuerfeste Versatz umfaßt ein feuerfestes Metalloxid. Dieses Metalloxid kann insbesondere Al_2O_3 (Tonerde), MgO (Periklas) oder Dolomit sein. Diese Rohstoffe liegen mit den üblichen und bekannten Verunreinigungen vor. Die Rohstoffe werden entsprechend einer gewünschten Kornverteilung klassiert und so ein gewünschtes Kornband durch gezieltes Zusammenfügen der Klassen erreicht. Die Kornbandbreite reicht insbesondere von 0 bis 10, eine typische Kornverteilung kann 0 bis 6 sein. Der Gehalt des feuerfesten Metalloxid im Versatz kann zwischen 70 M-% und 100 M-% liegen.

[0032] Wird als feuerfestes Metalloxid Magnesiumoxid verwendet, wird vorzugsweise ein Magnesiumoxid mit geringem Eisenoxid, Silikat und Borgehalt bei einer hohen Sinterdichte und möglichst großen Periklaskristallen verwendet, wobei der MgO -Gehalt bei 97 % oder darüber liegt.

[0033] Ferner umfaßt der erfindungsgemäße Versatz eine Binderkomponente. Die Binderkomponente kann als Einkomponentenkunsthharz (Resolharz) oder als Zweikomponentenkunsthharz (Novolakharz) ausgebildet sein. Erfindungsgemäß kann auch eine Pechbindung angestrebt werden, wobei als Binderkomponente Pech und ein Härter (Nitrat, Schwefel) verwendet wird. Bei der Verwendung von Kunsthharzen beträgt deren Anteil am Gesamtversatz 1 M-% bis 5 M-%, insbesondere 2 bis 3 M-%.

[0034] Der erfindungsgemäße Versatz umfaßt ferner einen Kohlenstoffträger insbesondere in Form von Ruß und/oder Graphit, wobei der Kohlenstoffträgergehalt im Gesamtversatz zwischen 0 M-% und 30 M-%, insbesondere zwischen 11 bis 15 M-% liegt. Der Versatz kann zudem Antioxidantien insbesondere metallische Antioxidantien wie Silicium, Aluminium oder Magnesium in Mengen von 0 % bis 10 % enthalten. Der Gesamt-Kohlenstoffgehalt nach Verkoken beträgt zwischen 0 % und 30 %.

[0035] Für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Versatz werden speziell ausgewählte, schmelzgesponnene Edelstahlfaserelemente verwendet. Insbesondere werden schmelzgesponnene Stahlfasern verwendet, die nach dem Melt-Extract-(ME)-Verfahren oder nach dem Melt-Overflow-(MO)-Verfahren hergestellt werden. Beim ME-Verfahren wird eine rotierende, wassergekühlte Kupfertrommel mit strukturierter Oberfläche in eine Edelstahlschmelze eingetaucht, wobei die Kupfertrommel das geschmolzene Material aus dem Tiegel herausschleudert. Das faserförmige Schmelzgut erstarrt hierbei und wird gesammelt. Nach dem ME-Verfahren gewonnene Fasern weisen beispielsweise einen Durchmesser von 500 μm bei einer Länge um 20 mm auf.

[0036] Beim MO-Verfahren wird die rotierende wassergekühlte Kupfertrommel unterhalb einer Tiegelöffnung des die Schmelze beinhaltenden Tiegels angeordnet und das schmelzflüssige Material langsam auf die rotierende Trommel gegossen. MO-Fasern können erheblich dünner hergestellt werden als ME-Fasern, nach dem MO-Verfahren gewon-

nene Fasern sind Langfasern, die beispielsweise für Gewebe verwendet werden können. Die MO-Fasern weisen einen sichelförmigen Querschnitt auf. Erfindungsgemäß wurde herausgefunden, daß nach dem MO-Verfahren hergestellte Fasern gut geeignet sind, wenn sie kürzer sind als die üblicherweise erzeugten MO-Fasern. Die verwendeten Fasern weisen einen Durchmesser von 5 bis 250 µm bei einer Länge von 4 bis 100 mm auf.

[0037] Als die Faser ausbildendes Material wird erfindungsgemäß Chromstahl, z.B. der Klassifikation Chrom-Nickelstahl 430 und/oder Chrom-Nickelstahl, z.B. der Klassifikation Chrom-Nickelstahl 310, verwendet. Der Versatz weist bis 3 M-% (MO)-Fasern oder bis 5 M-% (ME)-Fasern auf, wobei auch Mischungen aus beiden Faserarten im Versatz enthalten sein können.

[0038] Zur Herstellung des Versatzes wird das Kornband aus mehreren Kornfraktionen zusammengesetzt. Insbesondere ist es jedoch möglich, das Kornband aus Kornfraktionen zusammenzusetzen und zunächst den Mehl-, Feinst- und Feinkornanteil des gewünschten Kornbandes abzubringen. Diesem Mehl-, Fein- und Feinstkornanteil beispielsweise mit einer Körnung von 0 bis 100 µm werden zunächst die Fasern bzw. die Armierungselemente nach und nach in einem Mischer zugemischt, bis die gewünschte Menge an Armierungselementen enthalten ist. Anschließend wird bis zur Homogenität weitergemischt und anschließend der trockene Kohlenstoffträger wie Graphit oder Ruß zugesetzt. Anschließend wird zu dieser Vormischung der verbleibende, gröbere Teil des feuerfesten Metalloxids nach und nach zugemischt, die Gesamtmasse des feuerfesten Metalloxids mit den Fasern und dem Graphit homogen gemischt ist. Es ist auch möglich, die Vormischung dem bereits in einem Mischer befindlichen übrigen Kornband der feuerfesten Metalloxide zuzugeben.

[0039] Sollen Formkörper mit einer Harzbindung erzielt werden, wird anschließend in den kalten Mischer das Harz zugegeben und bis zur Homogenität gemischt. Wird eine Harz-Härtermischung verwendet, wird das Harz mit dem Härter vorgemischt und gemeinsam zugegeben oder zunächst nur das Harz und dann der Härter zugegeben und jeweils bis zur Homogenität gemischt. Es ist zudem möglich, die Mischung aus dem feuerfesten Metalloxid, den Armierungselementen und dem Kohlenstoff zum Vermischen mit dem Harz bzw. Bindemittel einem getrennten speziell dafür vorgesehenen Mischer aufzugeben, um dort die Vermischung mit dem Harz vorzunehmen. Der Versatz enthält zudem, wenn dies erwünscht wird, Antioxidantien sowie weitere übliche Bestandteile wie Preßhilfsmittel, wenn dies benötigt wird.

[0040] Die fertige Versatzmischung wird den in der Feuerfest-Industrie üblichen Pressen zugeführt und dort zu Formkörpern verpreßt. Beispielsweise mit einem Preßdruck von 180 N/mm².

[0041] Die fertiggestellten harzgebundenen Formkörper werden anschließend dem für diese Technologie üblichen Härtungsschritt bei Temperaturen zwischen 120 °C und 200 °C unterworfen.

[0042] Soll eine Pechbindung des erfindungsgemäßen Versatzes erzielt werden, werden die Verfahrensschritte bis zur fertigen Mischung der festen Bestandteile, inklusive eventuell notwendiger Nebenbestandteile wie Antioxidantien und weiteren bekannten Nebenbestandteilen durchgeführt und anschließend diese Vormischung in einen beheizten Mischer gegeben, wo diese Mischung mit Pech vermischt und homogenisiert wird. Es wird insbesondere ein Pechgehalt von 1 % bis 5 % angestrebt. Nach der Homogenisierung des Pechs oder dabei werden die Vernetzer für das Pech zugegeben, insbesondere Schwefel und/oder Nitrat. Nach dem Verpressen auf den für diese Technologie üblichen Pressen, insbesondere beheizten Pressen werden die erzielten Formkörper einem Temperschritt bei 200 °C bis 300 °C unterworfen, wobei das Pech mit Hilfe der Vernetzungsmittel vernetzt wird.

[0043] Die auf die genannten Weisen erzielten Formkörper werden anschließend an den entsprechenden Stellen im Ofen, Konverter bzw. in der metallurgischen Pflanze eingebaut.

[0044] Während des Hochheizens und Betriebes des Formkörpers bildet sich um die Faser herum ein Saum aus dem verwendeten, feuerfesten Metalloxid, welcher das Armierungselement umhüllt.

[0045] In der Abbildung ist ein vergrößerter Ausschnitt aus einem Formkörper dargestellt, welcher aus dem erfindungsgemäßen Versatz ausgebildet wurde. Das feuerfesteste Metalloxid war in diesem Fall MgO (Periklas). In der Bildmitte ist ein Querschnitt durch ein Armierungselement bzw. eine Edelstahlfaser zu sehen, wobei - wie zu erkennen ist - die Faser ihren sichel- bzw. halbmondförmigen Querschnitt selbst nach über 200 Stunden Einsatz nicht verändert hat. Um die Faser herum und an die Faser angrenzend, ist der Saum bzw. die Umhüllung aus dem feuerfesten Metalloxid (MgO) zu erkennen, die offenbar die Faser bezüglich ihrer Geometrie und ihrer Anordnung im Formkörper stabilisiert und festgelegt hat, denn auch die Form der Faser bezüglich ihrer Länge hat sich (nicht gezeigt) im wesentlichen nicht verändert. Der die Faser allseitig umhüllende Saum aus dem feuerfesten Metalloxid ergibt zusammen mit der Faser im flüssigen Zustand, also im Hochtemperaturbereich eine Art langgestrecktes Kissen.

[0046] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert:

Ausführungsbeispiel 1

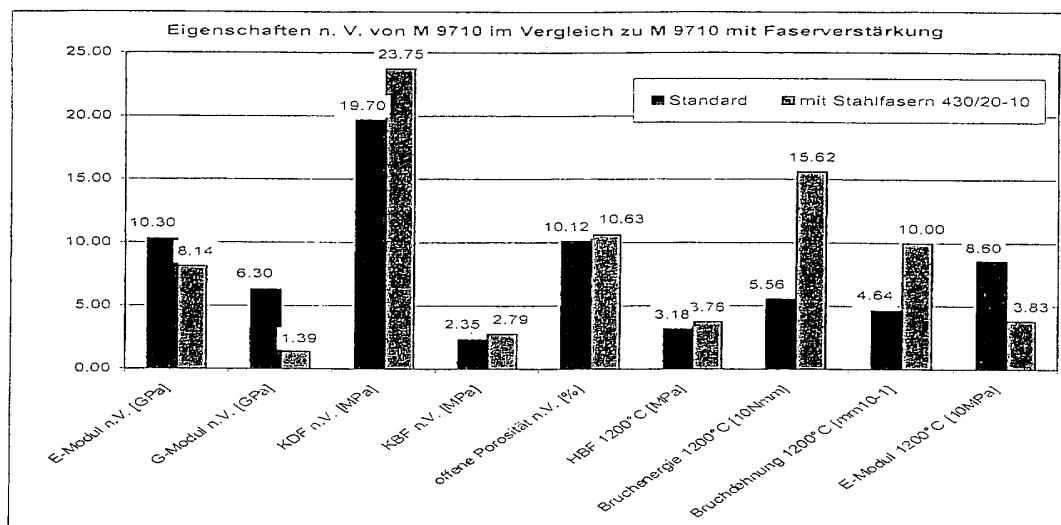
[0047] Ein MgO-Sinter wird klassiert. Zu der Mehl-, Feinst- und Feinkornfraktion (≈ 10 bis 20 M-%) die in einem Mischer vorgelegt wird, werden nach dem Melt-Overflow-Verfahren gewonnene Fasern aus einem Chromstahl mit einem Durchmesser von 100 µm und einer Länge von 6 mm in einer Menge von 1 % bezogen auf die Gesamtmasse

zudosiert. Nach der Homogenisierung werden 10 % eines Flockengraphits zudosiert und eine Homogenisierung erzielt. Aus den übrigen Fraktionen des klassierten MgO-Sinters wird eine Kornzusammensetzung bzw. ein Kornband mit einer typischen Kornverteilungskurve für Magnesiakohlenstoffsteine in einem Mischer zusammengemischt. Zu diesem groben Anteil des feuerfesten Metalloxides wird nun der Feinanteil zusammen mit den Fasern und dem Graphit zugemischt. Nach der erfolgten Homogenisierung werden in einem separaten Mischer 2 % eines RESOL-Kunsthharzes zugesetzt und bis zur Homogenisierung gemischt. Der so erhaltene Versatz wird anschließend auf einer hydraulischen Presse mit einem Pressdruck von 180 MPa verpreßt. Eine Volumen- oder Längenänderung des Preßlings nach dem Verpressen ist nicht zu beobachten. Die so gewonnenen Formkörper werden anschließend bei 200 °C gehärtet und anschließend im Einsatz verwendet. Beim Einsatz in einer Stahlgießpfanne wird im Bereich des Gießstrahlaufpralls mit einem Formkörper mit dem genannten erfindungsgemäßen Versatz eine Verringerung des Verschleißes um 10 bis 15 % erzielt.

Ausführungsbeispiel 2:

[0048] Ein MgO-Sinter wird wie in Ausführungsbeispiel 1 klassiert. Zu der Mehl-, Feinst- und Feinkornfraktion (ca. 10 bis 20 M-%), die in einem Mischer vorgelegt wird, werden nach dem Melt-Overflow-Verfahren gewonnene Fasern aus einem Chromstahl (z.B. der Klassifikation Chromstahl 430) mit einem Durchmesser von 100µm und einer Länge von 20 mm in einer Menge von 1 M-% bezogen auf die Gesamtmasse zudosiert. Nach der Homogenisierung werden 5 % eines Graphits zudosiert und eine Homogenisierung erzielt. Aus den übrigen Fraktionen des klassierten MgO-Sinters wird wie beim Ausführungsbeispiel 1 eine Kornzusammensetzung bzw. ein Kornband mit einer typischen Kornverteilungskurve für Magnesiakohlenstoffsteine in einem Mischer zusammengemischt. Die weiteren Verfahrensschritte entsprechen dem Verfahrensschritten des Ausführungsbeispiels 1.

[0049] Gegenüber einem Standardformkörper ohne die Edelstahlfasern werden die aus dem Schaubild ersichtlichen Verbesserungen erzielt:



[0050] Bei dem erfindungsgemäßen feuerfesten Versatz insbesondere zum Herstellen von Formkörpern ist von Vorteil, daß aufgrund der speziellen Auswahl der Stahlarmierungselemente erstmals eine außerordentlich gute Verarbeitbarkeit von feuerfestem Rohstoff, Kohlenstoffträger und Armierungselementen in einer Masse erzielt wird, wobei durch die Armierungselemente eine Formveränderung nach dem Verpressen durch die elastische Speicherung von Verformungskräften erreicht wird. Darüber hinaus wird eine Bildung von Inhomogenitäten während des Mischens sowie von Lagenbildung während des Pressens unterbunden. Ferner ist von Vorteil, daß es durch die spezielle Auswahl des die Armierungselemente ausbildenden Materials gelungen ist, um diese Elemente eine keramische Hülle herum auszubilden, so daß die Armierungselemente ihre ursprüngliche Form auch im Hochtemperaturbereich beibehalten. Darüber hinaus ist von Vorteil, daß die Armierungselemente zusammen mit der feuerfesten Umhüllung eine Vielzahl von Störstellen und Kissen im Gefüge des Formkörpers ausbilden, welche in der Lage sind, zum einen die Temperaturwechselbeständigkeit signifikant zu erhöhen und zudem in der Lage sind, Stöße und Schläge insbesondere durch Aufprall von Schrott im Konverter nach Art von hydraulischen Stoßdämpfern im Formkörpergefüge abzubauen. Erfindungsgemäß wird somit ein feuerfester Versatz insbesondere zur Herstellung von Formkörpern erzielt, welcher die Herstellung von Formkörpern erlaubt, welche eine verbesserte Verschleißresistenz insbesondere gegenüber Schlag, Stoß, Auf-

prall, sowie thermomechanischen und mechanischen Spannungen aufweisen. Die dargestellten Vorteile lassen sich darüber hinaus auch erzielen, wenn der erfindungsgemäße feuerfeste Versatz für Spritz- oder Stampfmassen sowie Mörtel verwendet wird.

5

Patentansprüche

1. Feuerfester Versatz bzw. feuerfestes Material, insbesondere zum Herstellen eines Formkörpers umfassend zu-
mindest eine feuerfeste metalloxidische Komponente, eine Binderkomponente wie Harz oder Pech gegebenenfalls
10 Antioxidantien, zumindest einen Kohlenstoffträger sowie Armierungsfasern, die aus einem Edelstahlmaterial aus-
gebildet sind, welches bei Einsatztemperaturen eine Hülle aus dem feuerfesten Metalloxid ausbildet.
2. Versatz nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß die feuerfeste metalloxidische Komponente im wesentlichen MgO aufweist.
3. Versatz nach Anspruch 1 und/oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die feuerfeste metalloxidische Komponente ein hochreiner natürlicher oder synthetischer MgO-Sinter ist.
20
4. Versatz nach Anspruch 1
dadurch gekennzeichnet,
daß die feuerfeste metalloxidische Komponente im wesentlichen Dolomit aufweist.
- 25 5. Versatz nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die feuerfeste metalloxidische Komponente ein natürlicher oder synthetischer Dolomit-Sinter ist.
6. Versatz nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß die feuerfeste metalloxidische Komponente Al_2O_3 ist.
7. Versatz nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
35 daß die feuerfeste metalloxidische Komponente Tabula-Tonerde ist.
8. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Binderkomponente ein Einkomponentenkunstharz aufweist.
40
9. Versatz nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Binderkomponente ein Zweikomponentenkunstharz aufweist.
- 45 10. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Binderkomponente Pech aufweist.
11. Versatz nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
50 daß der Versatz vernetzende Reagenzien für das Pech aufweist.
12. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
55 daß die Antioxidantien metallische Antioxidantien sind.
13. Versatz nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,

daß die metallischen Antioxidantien Silicium und/oder Aluminium und/oder Magnesium sind.

14. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß die feuerfeste metalloxidische Komponente eine Körnung von 0 bis 10 mm aufweist.

15. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß die feuerfeste metalloxidische Komponente eine Kornverteilung von 0 bis 10 mm aufweist.

16. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß der Gehalt der feuerfesten metalloxidischen Komponente im Versatz zwischen 70 M-% und 100 M-% liegt.

17. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß die Binderkomponente ein Resolharz und/oder ein Novolakharz ist.

18. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß das Kunstharz in einer Menge von 1 bis 5 M-% enthalten ist.

19. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß das Pech in einer Menge von 1 bis 5 M-% enthalten ist.

20. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß der Kohlenstoffträger in einer Menge von 0 M-% bis 30 M-% enthalten ist.

21. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß die metallischen Antioxidantien in einer Menge von 0 % bis 10 % enthalten sind.

22. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß Edelfasern enthalten sind, welche nach dem Melt-Overflow-Verfahren hergestellt sind.

23. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß Edelfasern enthalten sind, welche nach dem Melt-Extract-Verfahren hergestellt sind.

24. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß die Fasern einen Durchmesser von 5 bis 250 µm bei einer Länge von 4 bis 100 mm aufweisen.

25. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß die Fasern einen sichelförmigen bzw. halbmondförmigen Querschnitt aufweisen.

26. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß die Fasern aus einem Chromstahl und/oder Chrom-Nickelstahl ausgebildet sind.

27. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß der Versatz bis 3 M-% nach dem Melt-Overflow-Verfahren hergestellte Fasern aufweist.

28. Versatz nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Versatz bis 5 M-% nach dem Melt-Extract-Verfahren hergestellte Fasern aufweist.

29. Formkörper, insbesondere zur Auskleidung von Konvertern, Gießpfannen, metallurgischen Pfannen und ähnlichen
Aggregaten zur Stahlbearbeitung bzw. -behandlung,
dadurch gekennzeichnet,
daß er aus einem Versatz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 28 hergestellt ist.

30. Formkörper nach Anspruch 29,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Formkörper bei Einsatztemperatur Edelstahlfasern aufweist, an deren Oberfläche eine Umhüllung bzw.
Anlagerung aus dem den Versatz enthaltenden feuerfesten Metalloxid angelagert ist, wobei eine einmal gebildete
Umhüllung auch bei Abkühlung erhalten bleibt.

31. Verfahren zum Herstellen eines Formkörpers,
insbesondere eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 30 und/oder 31, unter Verwendung eines Versatzes
nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 28, wobei die feuerfeste metalloxidische Komponente klassiert
wird und ein gewünschtes Kornband aus mehreren Kornfraktionen zusammengesetzt wird und anschließend die
Edelstahlfasern mit einer mehreren oder allen Kornfraktionen bis zur Homogenität gemischt und gegebenenfalls
anschließend mit den übrigen Kornfraktionen vermischt wird, wobei der Mischung aus feuerfester metalloxidischer
Komponente und Edelstahlfasern der trockene Kohlenstoffträger zugemischt wird.

32. Verfahren nach Anspruch 31,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Mischung aus feuerfesten metalloxidischen Komponente, Edelstahlfasern und trockenem Kohlenstoffträger
das Ein oder Zwei-Komponentenkunstharz sowie gegebenenfalls Nebenbestandteile wie Antioxidantien zu-
gemischt werden und die gesamte erzielte Mischung anschließend zu Formkörpern verpreßt wird und anschlie-
ßend einer Härtung bei Temperaturen zwischen 120 und 200 °C unterworfen wird.

33. Verfahren nach Anspruch 32,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Mischung aus feuerfester metalloxidischer Komponente, Edelstahlfasern und trockenem Kohlenstoffträger
gegebenenfalls in einem beheizbaren Mischer Pech zugegeben und die gesamte Mischung homogenisiert wird
und der Mischung vernetzende Reagenzien für das Pech zugegeben werden und anschließend die Mischung zu
Formkörpern gepreßt wird und die Formkörper anschließend bei einer Temperatur von 200 bis 300 °C getempert
werden, bis das Pech mit den Vernetzungsmitteln vernetzt ist.

34. Verwendung eines Versatzes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 28 zur Herstellung von gepreßten
Formkörpern.

35. Verwendung eines Versatzes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 28 zur Herstellung von gestampften
Formkörpern.

36. Verwendung eines Versatzes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 28 als Stampfmasse.

