

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

18. August 2016 (18.08.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/128082 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 35/107 (2006.01) C04B 35/109 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/077602

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. November 2015 (25.11.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

15154358.4 9. Februar 2015 (09.02.2015) EP

(71) Anmelder: REFRACTORY INTELLECTUAL
PROPERTY GMBH & CO. KG [AT/AT];
Wienerbergstraße 11, 1100 Wien (AT).

(72) Erfinder: DJURICIC, Boro; Magnesitstraße 6, Leoben
8700 (AT). FREIBERGER, Norbert; Weiberfelderweg
74, 8054 Graz (AT). MÜHLHÄUSSER, Jürgen;
Gösserstraße 44, 8700 Leoben (AT). BAUER, Christoph;
Mondscheingasse 9, 8010 Graz (AT).

(74) Anwälte: BERKENBRINK, Kai et al.; Turmstraße 22,
40878 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

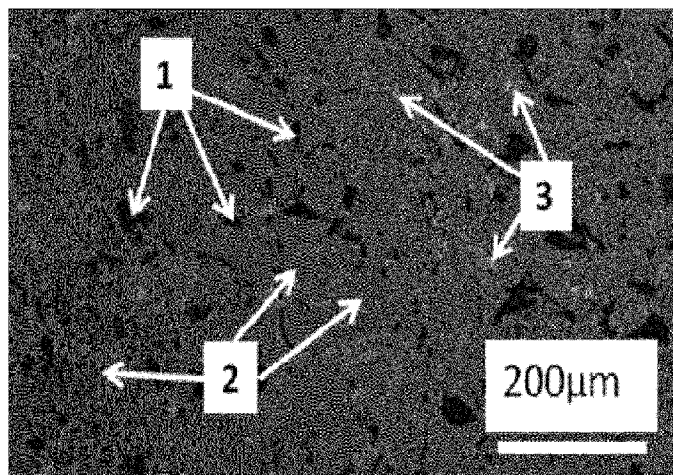
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: BATCH COMPOSITION FOR PRODUCING A REFRACTORY PRODUCT, METHOD FOR PRODUCING A REFRACTORY
PRODUCT, REFRACTORY PRODUCT, AND USE OF A REFRACTORY PRODUCT

(54) Bezeichnung : VERSATZ ZUR HERSTELLUNG EINES FEUERFESTEN ERZEUGNISSES, EIN VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG
EINES FEUERFESTEN ERZEUGNISSES, EIN FEUERFESTES ERZEUGNIS SOWIE DIE VERWENDUNG EINES FEUERFESTEN
ERZEUGNISSES



(57) Abstract: The invention relates to a
batch composition for producing a
refractory product, a method for producing
a refractory product, a refractory product,
and to the use of a refractory product.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung
betrifft einen Versatz zur Herstellung eines
feuerfesten Erzeugnisses, ein Verfahren
zur Herstellung eines feuerfesten
Erzeugnisses, ein feuerfestes Erzeugnis
sowie die Verwendung eines feuerfesten
Erzeugnisses.

Fig. 1



— *mit geänderten Ansprüchen gemäss Artikel 19 Absatz 1*

Versatz zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, ein
Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, ein feuerfestes
Erzeugnis sowie die Verwendung eines feuerfesten Erzeugnisses

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft einen Versatz zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, ein feuerfestes Erzeugnis sowie die Verwendung eines feuerfesten Erzeugnisses.

Der Begriff „feuerfestes Erzeugnis“ im Sinne der Erfindung bezeichnet insbesondere feuerfeste keramische Erzeugnisse mit einer Einsatztemperatur von über 600° C und bevorzugt feuerfeste Werkstoffe gemäß DIN 51060, also Werkstoffe mit einem Kegelfallpunkt > SK17. Die Ermittlung des Kegelfallpunktes kann insbesondere gemäß DIN EN 993-12 erfolgen.

Ein Versatz bezeichnet bekanntermaßen eine Zusammensetzung aus einer oder mehreren Komponenten, durch die mittels einer Temperaturbehandlung, also

- 2 -

insbesondere mittels eines keramischen Brandes oder mittels Erschmelzen, ein feuerfestes Erzeugnis herstellbar ist.

Die klassischen feuerfesten Werkstoffe zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses basieren insbesondere auf den Metalloxiden Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , CaO , Cr_2O_3 und ZrO_2 . Zur Herstellung klassischer feuerfester keramischer Werkstoffe werden Versätze aus Komponenten beziehungsweise Rohstoffen erstellt, die insbesondere aus diesen Oxiden bestehende Stoffe umfassen. Grundsätzlich ist es möglich, feuerfeste keramische Werkstoffe mit hervorragenden feuerfesten Eigenschaften auf Basis dieser Oxide herzustellen.

Neueste Entwicklungen tendieren dahin, die Anwendung von feuerfesten Erzeugnissen auf Bereiche auszudehnen, in denen klassische feuerfeste Erzeugnisse aufgrund ihrer feuerfesten Eigenschaften nicht einsetzbar wären. Insoweit sind klassische feuerfeste Erzeugnisse auf Basis von Metalloxiden insbesondere hinsichtlich ihrer Schadenstoleranz sowie ihrer Korrosionsfestigkeit Grenzen unterworfen. Eine Ausdehnung dieser Anwendungsgrenzen ist jedoch möglich, soweit feuerfeste Werkstoffe neben Rohstoffen auf Basis der vorbezeichneten Metalloxide zusätzlich Rohstoffe auf nichtoxidischer Basis aufweisen. Bei solch nichtoxidischen Rohstoffen kann es sich insbesondere um nichtoxidische Rohstoffe in Form von Metallcarbiden, Metallnitriden, Metallboriden, Metalloxicarbiden, Metalloxinitriden und Metalloxicarbonitriden handeln. Durch eine Kombination von Rohstoffen auf oxidischer Basis einerseits sowie auf nichtoxidischer Basis andererseits lassen sich feuerfeste Werkstoffe mit Eigenschaften erstellen, die sie für den Einsatz über den Anwendungsbereich klassischer feuerfester keramischer Werkstoffe auf Basis von Metalloxiden hinaus einsetzbar machen.

- 3 -

Insbesondere lassen sich die Einsatztemperaturen, die Schadenstoleranz sowie die Korrosionsfestigkeit von feuerfesten keramischen Werkstoffen auf Basis einer Kombination von Rohstoffen auf oxidischer und nichtoxidischer Basis erheblich verbessern.

Bei Rohstoffen auf nichtoxidischer Basis handelt es sich in der Regel um synthetische Rohstoffe. Besonders verbreitet sind solch nichtoxidische Rohstoffe auf Basis von Alumina und Kohlenstoff. Zur Herstellung solch nichtoxidischer Rohstoffe auf Basis von Alumina und Kohlenstoff werden Rohstoffe auf Basis von Alumina und Kohlenstoff in der Regel in einem Elektrolichtbogen erschmolzen. Die abgekühlte Schmelze wird anschließend stückig aufbereitet und als Rohstoff für Versätze zur Herstellung von feuerfesten Erzeugnissen zur Verfügung gestellt.

Grundsätzlich hat sich die Herstellung von nichtoxidischen Rohstoffen durch Elektroschmelzverfahren bewährt. Allerdings können bei der Herstellung insbesondere zwei Probleme auftreten, wenn der Kohlenstoffgehalt im Versatz zu hoch eingestellt ist. Zum einen kann es bei der Herstellung des Rohstoffes zur Entstehung von hohen Anteilen der unerwünschten Aluminiumcarbidphase Al_4C_3 kommen. Diese Phase ist jedoch äußerst hydrationsempfindlich, so dass ein feuerfestes Erzeugnis, das nicht unerhebliche Anteile dieser Phase umfasst, ebenfalls hydrationsempfindlich ist. Zum zweiten kann es während des Schmelzvorgangs zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid (CO) kommen, was aufgrund der Toxizität dieses Gases insbesondere für das Bedienpersonal im Umfeld des Elektrolichtbogenofens gefährlich sein kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Versatz zur Verfügung zu stellen, durch welchen ein feuerfestes Erzeugnis, insbesondere ein sogenanntes nichtoxidisches feuerfestes Erzeugnis, herstellbar ist, welches sich durch einen äußerst geringen Anteil an hydrationsempfindlichen

- 4 -

Phasen, insbesondere einen niedrigen Anteil an hydratationsempfindlichen Phasen auf Basis Alumina-Kohlenstoff auszeichnet, wie insbesondere Al_4C_3 .

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen Versatz zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, insbesondere eines nichtoxidischen feuerfesten Erzeugnisses, zur Verfügung zu stellen, bei dessen Erschmelzen nur ein äußerst geringer Anteil an Kohlenstoffmonoxid entsteht.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, durch welches ein feuerfestes Erzeugnis, insbesondere ein nichtoxidisches feuerfestes Erzeugnis, mit einem äußerst geringen Anteil an hydratationsempfindlichen Phasen, insbesondere an hydratationsempfindlichen Phasen auf Basis von Alumina-Kohlenstoff herstellbar ist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, insbesondere eines nichtoxidischen feuerfesten Erzeugnisses, zur Verfügung zu stellen, bei dessen Herstellung nur äußerst geringe Anteile an Kohlenstoffmonoxid entstehen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein feuerfestes Erzeugnis, insbesondere ein nichtoxidisches feuerfestes Erzeugnis, zur Verfügung zu stellen, welches einen äußerst geringen Anteil an hydratationsempfindlichen Phasen, insbesondere an hydratationsempfindlichen Phasen auf Basis Alumina-Kohlenstoff aufweist.

- 5 -

Zur Lösung der Aufgabe wird erfindungsgemäß zur Verfügung gestellt ein Versatz zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, umfassend die folgenden Komponenten:

eine Grundkomponente auf Basis Alumina;

wenigstens eine der folgenden silikatischen Komponenten: wenigstens eine silikatische Komponente auf Basis Aluminiumsilikat oder wenigstens eine silikatische Komponente auf Basis Zirkoniumsilikat;

eine Kohlenstoffkomponente.

Überraschend wurde erfindungsgemäß festgestellt, dass durch einen solchen Versatz ein feuerfestes Erzeugnis auf nichtoxidischer Basis herstellbar ist, das nur einen äußerst geringen Anteil an hydrationsempfindlichen Phasen, insbesondere an der hydrationsempfindlichen Phase in Form von Al_4C_3 aufweist.

Ferner wurde überraschend festgestellt, dass beim Erschmelzen eines solchen Versatzes, insbesondere beim Erschmelzen in einem Elektrolichtbogenofen, nur ein äußerst geringer Anteil an Kohlenstoffmonoxid entsteht.

Einen wesentlichen Anteil an diesen vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Versatzes hat insbesondere die wenigstens eine silikatische Komponente in Form wenigstens eines Aluminiumsilikates oder wenigstens eines Zirkoniumsilikates. Worauf diese vorteilhafte Wirkung dieser Silikate bei der Lösung der erfindungsgemäßen Aufgaben beruht, konnte wissenschaftlich noch nicht im Einzelnen geklärt werden, es gibt aber Hinweise darauf, dass die Anwesenheit von Silizium die Bildung von Al_4C_3 unterdrückt.

Durch den erfindungsgemäßen Versatz ist ein feuerfestes nichtoxidisches Erzeugnis auf Basis Alumina-Kohlenstoff herstellbar. Der Versatz weist daher

- 6 -

eine Grundkomponente auf Basis Alumina (Al_2O_3) auf. Die Grundkomponente kann aus einer oder mehreren Komponenten beziehungsweise Rohstoffen auf Basis Alumina bestehen. Indem die Grundkomponente „auf Basis“ Alumina aufbaut ist zum Ausdruck gebracht, dass diese eine oder mehrere Komponenten beziehungsweise Rohstoffe umfasst, die jeweils zu wenigstens 50 Masse-%, bezogen auf die jeweilige Komponente, aus Al_2O_3 bestehen. Insoweit kann die Grundkomponente insbesondere aus einer oder mehreren der folgenden Komponenten bestehen: Schmelzkorund, Sinterkorund oder kalzinierte Tonerde. Besonders bevorzugt liegt die Grundkomponente in Form von kalzinierter Tonerde vor. Die Grundkomponente kann bevorzugt in einem Anteil von wenigstens 50 Masse-% im Versatz vorliegen, also beispielsweise auch in einem Anteil von wenigstens 55, 60, 65, 70, 75, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 91, 92, 93, 94 oder 95 Masse-%. Ferner kann die Grundkomponente beispielsweise in einem Anteil von höchstens 99, 98, 97, 96, 95, 94, 93, 92, 91 oder 90 Masse-% im Versatz vorliegen.

Die hierin gemachten Angaben in Masse-% sind jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des erfindungsgemäßen Versatzes beziehungsweise erfindungsgemäßen Erzeugnisses, soweit im Einzelfall nichts anderes angegeben ist.

Die wenigstens eine silikatische Komponente kann eine oder mehrere der folgenden Komponenten beziehungsweise Rohstoffe umfassen: wenigstens eine silikatische Komponente auf Basis Aluminiumsilikat oder wenigstens eine silikatische Komponenten auf Basis Zirkoniumsilikat. Nach einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die wenigstens eine silikatische Komponente wenigsten eine silikatische Komponente auf Basis Aluminiumsilikat und wenigstens eine silikatische Komponenten auf Basis Zirkoniumsilikat (mineralogisch Zirkon, ZrSiO_4).

- 7 -

Der Begriff „Aluminiumsilikat“ steht hierin ganz allgemein für Silikate auf Basis der Grundoxide Al_2O_3 und SiO_2 . Insoweit umfasst der Begriff Aluminiumsilikate sowohl Alumosilikate als auch Aluminiumsilikate. Die silikatische Komponente auf Basis von Aluminiumsilikat kann insbesondere in Form einer oder mehrerer der folgenden Komponenten beziehungsweise Rohstoffe auf Basis Aluminiumsilikat vorliegen: Kaolin, Metakaolin, Schamotte, Pyrophyllit, kalzinierter Bauxit oder Mullit. Bei Kaolin handelt es sich um einen natürlichen Rohstoff mit dem Hauptbestandteil Kaolinit ($\text{Al}_4[(\text{OH})_8|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$). Bei Pyrophyllit ($\text{Al}_2[(\text{OH})_2|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) handelt es sich um ein häufig vorkommendes Silikat, dass in der Regel ohne weiteres als natürlicher Rohstoff zur Verfügung gestellt werden kann. Bei Bauxit handelt es sich um Aluminiumerz, das insbesondere verschiedene Aluminiumminerale (insbesondere Gibbsit ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), Böhmit ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), Diaspor ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), Eisenverbindungen (Hämatit (Fe_2O_3) und Goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$), Kaolinit und Titanoxid (Anatas (TiO_2)) umfasst. Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$; $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) kann insbesondere als synthetischer Mullit, insbesondere in Form wenigstens einer der folgenden Komponenten als Aluminiumsilikat im erfindungsgemäßen Versatz vorliegen: Schmelzmullit oder Sintermullit.

Silikatische Komponenten auf Basis Aluminiumsilikat können beispielsweise in einem Anteil von wenigstens 0,5 Masse-% und beispielsweise in einem Anteil von höchstens 25 Masse-% im Versatz vorliegen, also beispielsweise auch in einem Anteil von wenigstens 1, 2, 3 oder 4 Masse-% und beispielsweise auch in einem Anteil von höchstens 20, 15, 12, 10, 9, 8, 7 oder 6 Masse-%.

Bevorzugt liegt die silikatische Komponente auf Basis von Aluminiumsilikat in Form wenigstens einer der Rohstoffe Schamotte oder Kaolin oder in Form der Rohstoffe Schamotte und Kaolin vor.

- 8 -

Zirkoniumsilikat (also ZrSiO_4 ; Mineralname „Zirkon“) kann insbesondere als natürlicher Rohstoff vorliegen.

Zirkoniumsilikat kann beispielsweise in Anteilen von wenigstens 1 Masse-% und beispielsweise in Anteilen von höchstens 35 Masse-% im Versatz vorliegen, also beispielsweise auch in einem Anteil von wenigstens 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 Masse-% und beispielsweise auch in einem Anteil von höchstens 30, 25, 20, 15, 12, 11, 10 oder 9 Masse-%.

Insgesamt können die silikatischen Komponenten beispielsweise in einem Anteil von wenigstens 0,5 Masse-% und beispielsweise in einem Anteil von höchstens 35 Masse-% im Versatz vorliegen, also beispielsweise auch in einem Anteil von wenigstens 1, 2, 3 oder 4 Masse-% und beispielsweise auch in einem Anteil von höchstens 30, 25, 20, 15, 12, 11, 10 oder 9 Masse-%.

Die Kohlenstoffkomponente umfasst einen oder mehrere Kohlenstoffträger, beispielsweise wenigstens einen der folgenden Kohlenstoffträger: Graphit, Ruß oder Petrolkoks. Bevorzugt liegt die Kohlenstoffkomponente in Form von Graphit vor.

Die Kohlenstoffkomponente kann bevorzugt in einem Anteil von wenigstens 0,5 Masse-% und bevorzugt in einem Anteil von höchstens 8,5 Masse-% im Versatz vorliegen, also beispielsweise auch in einem Anteil von wenigstens 1, 2, 3 oder 4 Masse-% und beispielsweise auch in einem Anteil von höchstens 8, 7, 6 oder 5 Masse-%.

Erfindungsgemäß hat sich überraschend herausgestellt, dass der Anteil an Al_4C_3 in einem aus dem erfindungsgemäßen Versatz durch einen Schmelzvorgang hergestellten, feuerfesten Erzeugnis drastisch reduziert werden kann, wenn der Anteil an Kohlenstoff im Versatz derart eingestellt

- 9 -

ist, dass der Anteil an Kohlenstoff in dem aus dem Versatz hergestellten Erzeugnis unter 2,4 Masse-% liegt. Erfindungsgemäß hat sich herausgestellt, dass dieses Ziel insbesondere dann erreichbar ist, wenn der Anteil an Kohlenstoff im Versatz insbesondere unter 8,5 Masse-% liegt. Insoweit kann vorgesehen sein, dass der Anteil an Kohlenstoff im Versatz insbesondere unter 8,5 Masse-% liegt, also beispielsweise auch unter 8, 7, 6 oder 5 Masse-%. Ferner kann beispielsweise vorgesehen sein, dass der Anteil an Kohlenstoff im Versatz über 0,45 Masse-% liegt.

Erfindungsgemäß kann vorgesehen sein, dass der Versatz neben der Grundkomponente (insbesondere in Form von kalzinierter Tonerde), der silikatischen Komponente (insbesondere in Form von Kaolin, Metakaolin, Schamotte, Pyrophyllit, gebrannter Bauxit und/oder Mullit sowie in Form Zirkon) sowie der Kohlenstoffkomponente (insbesondere in Form von Graphit) weitere Komponenten, nur in einem Anteil unter 2 Masse-% aufweist, also beispielsweise auch in einem Anteil unter 1 Masse-%.

Bevorzugt liegen sämtliche Komponenten des erfindungsgemäßen Versatzes möglichst feinkörnig vor. Bevorzugt liegen sämtliche Komponenten des Versatzes mit einer mittleren Korngröße unter 1 mm vor. Beispielsweise kann vorgesehen sein, dass wenigstens 90 Masse-% der Komponenten des Versatzes, also beispielsweise auch 100 Masse-% der Komponenten des Versatzes in einer Körnung unter 1 mm, unter 0,8 mm, unter 0,6 mm oder auch unter 0,5 mm vorliegen.

Wie die meisten Versätze zur Herstellung von nichtoxidkeramischen Werkstoffen, kann auch der erfindungsgemäße Versatz äußerst sensibel auf bestimmte Komponenten reagieren. Insofern kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, die Komponenten des Versatzes genau aufeinander abzustimmen, so dass der Versatz bestimmte Stoffe beziehungsweise Oxide

- 10 -

nicht über ein bestimmtes Maß hinaus aufweist. Insbesondere kann vorgesehen sein, dass der Versatz die folgenden Oxide in den folgenden Anteilen aufweist, wobei die jeweiligen Anteile einzeln oder in beliebiger Kombination im Versatz vorliegen können:

- Al_2O_3 : wenigstens 60, 65, 70, 73, 76, 78, 80, 82, 84, 85, 86, 87, 88 oder 89 Masse-%, höchstens 98, 97, 96, 95, 94, 93 oder 92 Masse-%;
- SiO_2 : wenigstens 0,5 oder 1 oder 1,5 oder 2 oder 2,5 Masse-%, höchstens 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4 oder 3 Masse-%;
- ZrO_2 : wenigstens 0,05 oder 0,1 oder 0,5 oder 1, 2, 3 oder 4 Masse-%, höchstens 25, 22, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 9, 8, 7, 6 oder 5 Masse-%;
- TiO_2 : unter 2 oder 1 oder 0,5 Masse-%;
- Fe_2O_3 : unter 2 oder 1 oder 0,5 Masse-%;
- $\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$: unter 2 oder 1 oder 0,5 Masse-%.

Zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses aus dem erfindungsgemäßen Versatz kann dieser einer Temperaturbehandlung unterworfen werden, insbesondere erschmolzen werden. Nach Abkühlung einer solchen, aus dem erfindungsgemäßen Versatz gebildeten Schmelze erhält man ein feuerfestes Erzeugnis.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, umfassend die folgenden Schritte:

Zur Verfügungstellung eines erfindungsgemäßen Versatzes;
Erschmelzen des Versatzes;
Abkühlen der Schmelze.

Das Erschmelzen des Versatzes durch Temperaturbehandlung geschieht insbesondere derart, dass der Versatz eine Schmelze ausbildet. Das Erschmelzen des Versatzes kann insbesondere in einem elektrischen

- 11 -

Lichtbogenofen erfolgen. Insbesondere kann das Erschmelzen des Versatzes bei Temperaturen über 2.000°C erfolgen.

Bevorzugt kann das Erschmelzen des Versatzes in reduzierender Atmosphäre erfolgen. In Abhängigkeit der für den Schmelzvorgang gewählten Verfahrensparameter und/oder der Versatzkomponenten kann sich eine solche reduzierende Atmosphäre beim Erschmelzen des erfindungsgemäßen Versatzes von selbst einstellen.

Nach dem anschließenden Abkühlen und Erstarren der Schmelze erhält man ein feuerfestes Erzeugnis, insbesondere in Form eines nichtoxidischen feuerfesten Erzeugnisses, beispielsweise auch eines feuerfesten Erzeugnisses in Form einer erstarrten Schmelze.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Erzeugnis, welches insbesondere durch ein erfindungsgemäßes Verfahren hergestellt ist, insbesondere ein feuerfestes Erzeugnis in Form einer erstarrten Schmelze.

Beispielsweise kann der erfindungsgemäße Versatz in einem Schmelztiegel durch einen Elektrolichtbogenofen erschmolzen werden und anschließend dort abkühlen und erstarren, so dass ein feuerfestes Erzeugnis in Form einer erstarrten Schmelze erhalten wird.

Ein erfindungsgemäßes Erzeugnis zeichnet sich durch charakteristische Phasen und Eigenschaften aus.

So kann das erfindungsgemäße Erzeugnis insbesondere eine sehr hohe Dichte aufweisen, insbesondere eine Dichte von über 3,3 g/cm³, also beispielsweise auch eine Dichte im Bereich von 3,3 bis 3,9 g/cm³, also beispielsweise auch eine Dichte von wenigstens 3,4 oder 3,5 oder 3,55 oder 3,6 g/cm³ und

- 12 -

beispielsweise auch eine Dichte von höchstens 3,85 oder 3,8 oder 3,75 oder 3,70 g/cm³. Besonders bevorzugt beträgt die Dichte etwa 3,62 g/cm³.

Das erfindungsgemäße Erzeugnis kann bevorzugt eine verhältnismäßig geringe offene Porosität aufweisen, beispielsweise offene Porosität von unter 8 Volumen-%, also beispielsweise auch eine offene Porosität im Bereich von 2 bis 8 Volumen-%, also beispielsweise auch offene Porosität von höchstens 7, 6 oder 5 Volumen-% und beispielsweise auch offene Porosität von wenigstens 3 oder 3,5 oder 4 oder 4,5 Volumen-%. Besonders bevorzugt beträgt die offene Porosität etwa 4,85 Volumen-%.

Die hierin gemachten Angaben zur Dichte sind bestimmt gemäß British Standard BS 1902-3.16:1990 bei einem Quecksilberdruck bei den Messungen von 0,52 psia (pound-force per square inch).

Die hierin gemachten Angaben zur offenen Porosität sind bestimmt gemäß British Standard BS 1902-3.16:1990 bei einem Quecksilberdruck bei den Messungen von 0,52 psia sowie 33.000 psia (Anmerkung: Zur Bestimmung der offenen Porosität gemäß British Standard BS 1902-3.16:1990 werden Messungen bei zwei verschiedenen Drücken benötigt).

Ferner kann das erfindungsgemäße Erzeugnis einen geringen Anteil an Kohlenstoff aufweisen, insbesondere einen Kohlenstoffanteil unter 2,4 Masse-%, also insbesondere auch einen Kohlenstoffanteil unter 2,2 oder 2,0 oder 1,8 oder 1,6 oder 1,4 oder 1,2 oder 1,0 Masse-% oder auch unter 0,9 Masse-%. Ferner kann der Anteil an Kohlenstoff in dem erfindungsgemäßen Erzeugnis bei wenigstens 0,1 oder 0,2 oder 0,3 oder 0,4 oder 0,5 oder 0,6 oder 0,7 oder 0,8 Masse-% liegen.

- 13 -

Die hierin gemachten Angaben zum Anteil an Kohlenstoff im Erzeugnis sind bestimmt gemäß DIN EN ISO 21068-2:2008-12.

Charakteristisch für das erfindungsgemäße Erzeugnis ist insbesondere auch, dass dieses Einschlüsse von Metallen und Metalllegierungen aufweisen kann. Bei diesen Metallen kann es sich insbesondere um Metalle in Form von metallischem Aluminium und Silizium handeln, da das Element Aluminium in der Grundkomponente und das Element Silizium in der silikatischen Komponente des Versatzes vorliegt. Bei den Metalllegierungen kann es sich insbesondere um solche handeln, die wenigstens eines der Metalle Aluminium und Silizium umfassen und gegebenenfalls eines oder mehrere weitere Metalle umfassen, die als Elemente in den Komponenten des Versatzes vorhanden sind, beispielsweise Titan (Ti) oder Eisen (Fe) als natürliche Verunreinigungen in Bauxit. Insofern können charakteristische Einschlüsse in dem erfindungsgemäßen Erzeugnis metallisches Aluminium und metallisches Silizium sowie gegebenenfalls eine oder mehrere Legierungen auf Basis der Metalle Aluminium und Silizium sowie wenigstens einem der Metalle Titan und Eisen sein, beispielsweise wenigstens eine der folgenden Legierungen: AlSi, AlSiFe, AlSiTi oder AlSiTiFe.

Einschlüsse aus metallischem Aluminium oder Silizium oder den vorbezeichneten Metalllegierungen können im erfindungsgemäßen Erzeugnis beispielsweise in Anteilen bis 2 Masse-% vorliegen.

Charakteristisch an diesen Einschlüssen von metallischem Aluminium und Silizium sowie den Metalllegierungen ist insbesondere auch, dass diese in das erfindungsgemäße Erzeugnis eingebettet sind, insbesondere, sofern das erfindungsgemäße Erzeugnis in Form einer erstarrten Schmelze vorliegt. Insbesondere, sofern das erfindungsgemäße Erzeugnis in Form einer erstarrten Schmelze vorliegt, weist das erfindungsgemäße Erzeugnis eine

- 14 -

hohe Dichte und eine nur geringe Porosität auf, so dass die Einschlüsse dieser Metalle und Metalllegierungen von der umgebenen Atmosphäre abgeschirmt sind. Insbesondere auch aufgrund dieses Umstandes erweist sich das erfindungsgemäße Erzeugnis als hervorragender Rohstoff für einen Versatz zur Herstellung eines kohlenstoffgebundenen feuerfesten Erzeugnisses, insbesondere zur Herstellung eines kohlenstoffgebundenen Erzeugnisses in Form eines Alumina-Kohlenstoff-Erzeugnisses (insbesondere eines Al_2O_3 -C-Steines) oder eines Magnesia-Kohlenstoff-Erzeugnisses (insbesondere eines MgO -C-Steines). Denn die metallischen Einschlüsse und Metalllegierungen bleiben auch bei hohen Anwendungstemperaturen stabil, da sie kaum in Kontakt mit der umgebenden Atmosphäre treten. Erst wenn das feuerfeste Erzeugnis verschleißt oder wenn Risse entstehen, treten die metallischen Einschlüsse und Metalllegierungen an die Oberfläche und wirken als Antioxidantien. Außerdem können entstandene Risse durch die metallischen Einschlüsse und Metalllegierungen geschlossen werden, indem diese bei Inkontakttreten mit der Atmosphäre unter Volumenzunahme oxidieren und die entstandenen Risse hierdurch schließen. Das feuerfeste Erzeugnis kann insoweit selbstheilend auf Verschleiß und Schädigungen reagieren. Insofern müssen einem Versatz zur Herstellung eines solchen kohlenstoffgebundenen feuerfesten Erzeugnisses neben einem Rohstoff aus dem erfindungsgemäßen Erzeugnis keine weiteren Antioxidantien zugegeben werden.

Neben den vorbezeichneten Phasen können in dem erfindungsgemäßen Erzeugnis insbesondere noch eine oder mehrere der folgenden Phasen vorliegen: Metallcarbide, Metalloxycarbide, Metalloxicarbonitride, Metalloxinitride oder Metallnitride. Bei diesen Phasen kann es sich beispielsweise um eines oder mehrere der folgenden Phasen handeln: SiC , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiAlON , SiCAION oder Al-Oxinitrid.

- 15 -

Insofern kann ein erfindungsgemäßes Erzeugnis die folgenden Phasen in den folgenden Massenanteilen, jeweils einzeln oder in Kombination, aufweisen:

Korund (Al_2O_3): wenigstens 64, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 91 oder 92 Masse-%, höchstens 99,5 oder 99, 98, 97, 96 oder 95 Masse-%;

Gesamtmasse der Phasen $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC, SiAlON, SiCAION, Al-Oxinitrid:
wenigstens 0,5 oder 1 oder 1,5 oder 2 oder 2,5 oder 3 oder 3,5 Masse-%, höchstens 36, 33, 35, 30, 25, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 9, 8, 7, 6, 5 oder 4 Masse-%;

Gesamtmasse aus metallischem Al und Si sowie den Metalllegierungen AlSi, AlSiFe, AlSiTi, AlSiTiFe:
höchstens 2 oder 1,5 oder 1 Masse-%; beispielsweise auch wenigstens 0,1 oder 0,5 Masse-%.

Al_4C_3 : höchstens 2 oder 1,5 oder 1 oder 0,5 Masse-%.

Die Gesamtmasse der Phasen $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC, SiAlON, SiCAION, Al-Oxinitrid kann weitgehend oder zu erheblichen Teilen bestimmt sein durch den Massenanteil an $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, wobei der Massenanteil an $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ an der Gesamtmasse der Phasen $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC, SiAlON, SiCAION, Al-Oxinitrid beispielsweise im Bereich von 0 bis 100 Masse-% liegen kann, bezogen auf die Gesamtmasse der Phasen $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC, SiAlON, SiCAION, Al-Oxinitrid. Wie unten weiter ausgeführt, kann ein Anteil der übrigen nichtoxidischen Phasen, insbesondere der Phasen SiC, SiAlON und SiCAION, im Erzeugnis vorteilhaft sein, so dass der Massenanteil an $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ an der Gesamtmasse der Phasen $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC, SiAlON, SiCAION, Al-Oxinitrid, bezogen auf die Gesamtmasse der Phasen $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC, SiAlON, SiCAION und Al-Oxinitrid,

- 16 -

beispielsweise auch bei höchstens 90, 80, 70 oder 60 Masse-% und beispielsweise auch bei wenigstens 10, 20, 30 oder 40 Masse-% liegen kann. Insoweit kann im erfindungsgemäßen Erzeugnis beispielsweise die Gesamtmasse an $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ betragen: wenigstens 0,25 oder 0,5 oder 1 oder 1,5 oder 2 oder 2,5 oder 3 oder 3,5 Masse-%, höchstens 36, 33, 30, 27, 25, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 9, 8, 7, 6, 5 oder 4 Masse-%.

Ferner kann im erfindungsgemäßen Erzeugnis die Gesamtmasse an SiC , SiAlON und SiCAION betragen: wenigstens 0,25 oder 0,5 oder 1 oder 1,5 oder 2 oder 2,5 oder 3 oder 3,5 Masse-%, höchstens 30, 25, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 9, 8, 7, 6, 5 oder 4 Masse-%.

Neben den vorbezeichneten Phasen kann das erfindungsgemäße Erzeugnis weitere Phasen insbesondere in einem Anteil von höchstens 2 oder 1,5 oder 1 Masse-% aufweisen.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass die Begrenzung des Anteils an $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ im erfindungsgemäßen Erzeugnis auf die vorgenannten Anteile mit erheblichen Vorteilen für das Erzeugnis einhergeht. So wurde festgestellt, dass $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ bei hinreichend hohen Temperaturen und bei hinreichend hohem Anteil an Sauerstoff zu Al_2O_3 reagieren kann, welches gegenüber $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ jedoch ein um etwa 25,9 % geringeres Volumen einnimmt, was zu einer Steigerung der Porosität des Erzeugnisses führen kann. Eine Steigerung der Porosität kann jedoch zu einer höheren Schlackeninfiltration des Erzeugnisses und damit zu einer schlechteren Korrosionsfestigkeit des Erzeugnisses führen. Erfindungsgemäß wurde nunmehr festgestellt, dass die Begrenzung des Anteils an $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ im Erzeugnis auf die vorgenannten Anteile zu keiner wesentlichen Verschlechterung der Korrosionsfestigkeit des Erzeugnisses führt und die vorgenannten Aufgaben der Erfindung gleichzeitig durch die Erfindung gelöst werden können.

Ferner wurde erfindungsgemäß festgestellt, dass die Begrenzung des Anteils an $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ im erfindungsgemäßen Erzeugnis dazu führt, dass die im Erzeugnis vorliegenden $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ -Kristalle im wesentlichen gleichmäßig, insbesondere in Form von Inseln über das Volumen des Erzeugnisses verteilt sind. Mit anderen Worten: Das erfindungsgemäße Erzeugnis kann sich insbesondere durch isotrop, insbesondere in Form von Inseln über das Volumen des Erzeugnisses verteilte $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ -Kristalle auszeichnen. Insbesondere wurde festgestellt, dass die $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ -Kristalle im erfindungsgemäßen Erzeugnis vorwiegend im Bereich der Korngrenzen der Körner aus Al_2O_3 vorliegen. Bei Versuchen wurde festgestellt, dass sich die $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ -Kristalle bei Anteilen an $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ im Erzeugnis, die über den erfindungsgemäßen Anteilen liegen, vorwiegend schichtartig anordnen, also insbesondere anisotrop über das Erzeugnis verteilen. Dies hat jedoch den Nachteil, dass eine solche Schicht aus $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ -Kristallen an der Außenseite des Erzeugnisses zu liegen kommen kann und damit in Kontakt mit Sauerstoff treten kann, was unter dem Gesichtspunkt der Oxidationsresistenz nachteilig ist. Ferner kann es zwischen solch schichtartig vorliegenden $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ -Kristallen einerseits und Al_2O_3 andererseits aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten dieser Stoffe zu erheblichen thermischen Spannungen kommen, die bei einer isotropen Verteilung der $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ -Kristalle jedoch wesentlich besser abgebaut werden können.

Ferner wurde erfindungsgemäß festgestellt, dass die nichtoxidischen, siliciumhaltigen Phasen SiC , SiAlON und SiCAION im erfindungsgemäßen Erzeugnis in den vorgenannten Anteilen mit erheblichen Vorteilen für das Erzeugnis einhergehen. So wurde festgestellt, dass diese Phasen bei hinreichend hohen Temperaturen und bei hinreichend hohem Anteil an Sauerstoff unter anderem zu SiO_2 reagieren. Die Anwesenheit eines gewissen Anteils an SiO_2 im Erzeugnis kann jedoch wiederum zur Ausbildung von

- 18 -

niedrig schmelzenden Phasen führen, die einer Porositätssteigerung entgegenwirken können. Gleichzeitig können die Heißfestigkeitseigenschaften des Erzeugnisses jedoch verschlechtert werden. Erfindungsgemäß wurde nunmehr festgestellt, dass die Begrenzung des Anteils an SiC, SiAlON und SiCAION im Erzeugnis auf die vorgenannten Anteile zu keiner wesentlichen Verschlechterung der Heißfestigkeitseigenschaften des Erzeugnisses führt, die Korrosionsfestigkeit des Erzeugnisses jedoch weiter verbessern können.

Die im erfindungsgemäßen Erzeugnis vorliegenden Kristalle der Phasen Al_2O_3 , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiC und SiCAION können insbesondere die folgende durchschnittliche Größe aufweisen, wobei die jeweiligen Kristalle insbesondere zu wenigstens 90 Masse-%, also beispielsweise auch zu wenigstens 95 oder 100 Masse-%, bezogen auf den Anteil der jeweiligen Kristalle aus einer der vorgenannten Phasen in Bezug auf die Gesamtmasse dieser Phase im Erzeugnis, in dieser Größe vorliegen können:

Al_2O_3 : unter 500 μm , also beispielsweise auch unter 400, 300 oder unter 200 μm ;

$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$: unter 100 μm , also beispielsweise auch unter 80, 60, 40 oder unter 20 μm ;

SiC: unter 20 μm , also beispielsweise auch unter 15, 10 oder unter 5 μm ;

SiCAION: unter 20 μm , also beispielsweise auch unter 15, 10 oder unter 5 μm .

Berechnet in jeweils oxidischer Form, kann das Erzeugnis die folgenden Oxide in den jeweils folgenden Massenanteilen umfassen, wobei die Oxide

- 19 -

jeweils einzeln oder in Kombination in den jeweiligen Massenanteilen im Erzeugnis vorliegen können:

- Al_2O_3 : wenigstens 64, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 91 oder 92 Masse-%, höchstens 99,5 oder 99, 98, 97, 96 oder 95 Masse-%;
- SiO_2 : wenigstens 0,5 oder 1 oder 1,5 oder 2 oder 2,5 Masse-%, höchstens 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4 oder 3 Masse-%;
- ZrO_2 : höchstens 30, 25, 22, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 9, 8, 7, 6 oder 5 Masse-%; beispielsweise auch wenigstens 0,05 oder 0,1 oder 0,5 oder 1, 2, 3 oder 4 Masse-%,
- TiO_2 : unter 2 oder 1 oder 0,5 Masse-%;
- Fe_2O_3 : unter 2 oder 1 oder 0,5 Masse-%;

Wie bereits ausgeführt, eignet sich das erfindungsgemäße Erzeugnis hervorragend als Rohstoff zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, insbesondere eines kohlenstoffgebundenen Erzeugnisses. Gegenstand der Erfindung ist damit auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen feuerfesten Erzeugnisses als Rohstoff zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, insbesondere eines kohlenstoffgebundenen Erzeugnisses, insbesondere eines feuerfesten Alumina-Kohlenstoff- oder Magnesia-Kohlenstoff-Erzeugnisses.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen feuerfesten Erzeugnisses kann dabei mit der Maßgabe erfolgen, dass das erfindungsgemäße Erzeugnis, insbesondere in Form einer erstarrten Schmelze, zerkleinert, insbesondere zu einem körnigen Gut zerkleinert wird und anschließend als Rohstoff zur Herstellung eines solchen feuerfesten kohlenstoffgebundenen Erzeugnisses zur Verfügung gestellt wird.

- 20 -

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen sowie dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel der Erfindung.

Sämtliche Merkmale der Erfindung können, einzeln oder in Kombination beliebig miteinander kombiniert sein.

Im Ausführungsbeispiel wird eine beispielhafte Ausführung eines erfindungsgemäßen Versatzes näher beschrieben.

Zunächst wurde ein Versatz zur Verfügung gestellt, der die folgenden Komponenten in den folgenden Massenanteilen aufwies:

Kalzinierte Tonerde:	90 Masse-%;
Graphit:	5 Masse-%;
Kaolin:	5 Masse-%.

Die kalzinierte Tonerde, die im Ausführungsbeispiel die Grundkomponente auf Basis Alumina darstellt, liegt in großer Reinheit mit einem Anteil an Al_2O_3 von 99,4 Masse-%, bezogen auf die Masse der kalzinierten Tonerde, vor. Der d_{90} -Wert der Korngröße betrug $95\mu\text{m}$.

Graphit stellt im Ausführungsbeispiel die Kohlenstoffkomponente dar. Der Anteil an Kohlenstoff betrug 94,61 Masse-%, bezogen auf die Masse des Graphits. Der d_{90} -Wert der Korngröße betrug $500\mu\text{m}$.

Schließlich stellte Kaolin im Ausführungsbeispiel die silikatische Komponente auf Basis Aluminiumsilikat dar, wobei der Gesamtanteil an Al_2O_3 und SiO_2 97,6 Masse-%, bezogen auf die Masse des Kaolins, betrug. Der d_{90} -Wert der Korngröße betrug $17,6\mu\text{m}$.

Die chemische Zusammensetzung des Versatzes war wie folgt:

- 21 -

Al ₂ O ₃ :	91,66 Masse-%;
C:	4,73 Masse-%;
SiO ₂ :	2,96 Masse-%;
Alkalioxide:	0,24 Masse-%;
TiO ₂ :	0,03 Masse-%;
Fe ₂ O ₃ :	0,13 Masse-%;
Sonstige:	0,25 Masse-%.

Die Versatzkomponenten wurden gemischt und in einem Tiegel in einem Elektrolichtbogenofen bei einer Temperatur über 2.000°C für eine Dauer von etwa 5 Stunden erschmolzen.

Anschließend ließ man die Schmelze im Tiegel abkühlen und erstarren, worauf man ein feuerfestes Erzeugnis in Form einer erstarrten Schmelze erhielt.

Das Erzeugnis wies die folgenden Phasen in den folgenden Anteilen auf:

Korund (Al ₂ O ₃):	95 Masse-%;
Al ₄ O ₄ C:	2 Masse-%;
SiC+SiCAION:	1,8 Masse-%;
weitere Phasen:	1,2 Masse-%.

Der Anteil an Kohlenstoff im Erzeugnis betrug 0,78 Masse-%.

Die Dichte des Erzeugnisses betrug 3,62 g/cm³.

Die offene Porosität des Erzeugnisses betrug 4,85 Volumen-%.

Die Dichte wurde bestimmt gemäß British Standard BS 1902-3.16:1990 bei einem Quecksilberdruck bei den Messungen von 0,52 psia. Die offene

- 22 -

Porosität wurde bestimmt gemäß British Standard BS 1902-3.16:1990 bei einem Quecksilberdruck bei den Messungen von 0,52 psia sowie 33.000 psia. Der Anteil an Kohlenstoff im Erzeugnis wurde bestimmt gemäß DIN EN ISO 21068-2:2008-12.

Von diesem Erzeugnis wurden polierte Anschliffe präpariert und elektronenmikroskopisch vergrößerte Abbildungen von Ansichten auf diese Proben erstellt, die in den Figuren 1 bis 3 dargestellt sind.

In Figur 1 entspricht der weiße Balken rechts unten im Bild einer Länge von 200 μm . Die mit dem Bezugszeichen 1 gekennzeichnete Phase entspricht Al_2O_3 . Mit dem Bezugszeichen 2 sind nichtoxidische Phasen in Form von insbesondere SiC, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, SiAlON, SiCAION und Al-Oxinitrid angegeben. Deutlich zu erkennen ist die isotrope Verteilung der nichtoxidischen Phasen. Schließlich sind mit dem Bezugszeichen 3 Poren im Gefüge des Erzeugnisses gekennzeichnet.

In der Abbildung gemäß Figur 2 entspricht der weiße Balken unten in der Bildmitte einer Länge von 5 μm . Mit dem Bezug 1 wird die Hauptphase in Form von Korund gekennzeichnet. Die mit den Bezugszeichen 4, 5 und 6 gekennzeichneten Phasen sind jeweils nichtoxidische Phasen. Dabei ist mit dem Bezugszeichen 4 jeweils eine Phase in Form von SiCAION, mit dem Bezugszeichen 5 eine Phase in Form von SiC und mit dem Bezugszeichen 6 eine nichtoxidische Mischphase gekennzeichnet.

In der Abbildung gemäß Figur 3 entspricht der weiße Balken rechts unten im Bild einer Länge von 50 μm . Mit dem Bezug 1 wird die Hauptphase in Form von Korund gekennzeichnet, während mit dem Bezugszeichen 4 wiederum eine nichtoxidische Phase in Form von SiCAION und mit dem Bezugszeichen 7 eine Phase in Form von metallischem Silicium gekennzeichnet ist.

- 23 -

Versatz zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, ein
Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, ein feuerfestes
Erzeugnis sowie die Verwendung eines feuerfesten Erzeugnisses

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Versatz zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, umfassend die folgenden Komponenten:
 - 1.1 eine Grundkomponente auf Basis Alumina;
 - 1.2 wenigstens eine der folgenden silikatischen Komponenten:
wenigstens eine silikatische Komponente auf Basis
Aluminiumsilikat oder wenigstens eine silikatische Komponente
auf Basis Zirkoniumsilikat;
 - 1.3 eine Kohlenstoffkomponente.
2. Versatz nach Anspruch 1 mit einer Grundkomponente in Form von kalzinierter Tonerde.
3. Versatz nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche mit wenigstens einer der folgenden silikatischen Komponenten: Kaolin, Metakaolin, Schamotte, Pyrophyllit, kalzinierter Bauxit, Mullit oder Zirkon.

- 24 -

4. Versatz nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer Kohlenstoffkomponente in Form von Graphit.
5. Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, umfassend die folgenden Schritte:
 - 5.1 Zur Verfügungstellung eines Versatzes nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche;
 - 5.2 Erschmelzen des Versatzes;
 - 5.3 Abkühlen der Schmelze.
6. Feuerfestes Erzeugnis, hergestellt durch ein Verfahren nach Anspruch 5.
7. Feuerfestes Erzeugnis, umfassend die folgenden Phasen in den folgenden Anteilen:
 - 7.1 Korund: 64 bis 99,5 Masse-%; und
 - 7.2 Gesamtmasse von SiC, Al₄O₄C, SiAlON, SiCAION, Al-Oxinitrid: 0,5 bis 36 Masse-%.
8. Feuerfestes Erzeugnis nach wenigstens einem der Ansprüche 6 oder 7 mit einem Anteil an Kohlenstoff im Erzeugnis unter 2,4 Masse-%.
9. Feuerfestes Erzeugnis nach wenigstens einem der Ansprüche 6 bis 8 in Form einer erstarrten Schmelze.
10. Verwendung eines feuerfesten Erzeugnisses nach wenigstens einem der Ansprüche 6 bis 9 als Rohstoff zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

beim Internationalen Büro eingegangen am 15. Februar 2016 (15.02.2016)

1. Versatz zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, umfassend die folgenden Komponenten:
 - 1.1 wenigstens 50 Masse-% einer Grundkomponente auf Basis Alumina in Form einer oder mehrerer der folgenden Komponenten: Schmelzkorund, Sinterkorund oder kalzinierte Tonerde;
 - 1.2 wenigstens 0,5 Masse-% wenigstens einer der folgenden silikatischen Komponenten: wenigstens eine silikatische Komponente auf Basis Aluminiumsilikat oder wenigstens eine silikatische Komponente auf Basis Zirkoniumsilikat;
 - 1.3 eine Kohlenstoffkomponente.
2. Versatz nach Anspruch 1 mit wenigstens einer der folgenden silikatischen Komponenten: Kaolin, Metakaolin, Schamotte, Pyrophyllit, kalzinierter Bauxit, Mullit oder Zirkon.
3. Versatz nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer Kohlenstoffkomponente in Form von Graphit.

4. Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses, umfassend die folgenden Schritte:
 - 4.1 Zur Verfügungstellung eines Versatzes nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche;
 - 4.2 Erschmelzen des Versatzes;
 - 4.3 Abkühlen der Schmelze.
5. Feuerfestes Erzeugnis, hergestellt durch ein Verfahren nach Anspruch 4.
6. Feuerfestes Erzeugnis, umfassend die folgenden Phasen in den folgenden Anteilen:
 - 6.1 Korund: 64 bis 99,5 Masse-%; und
 - 6.2 Gesamtmasse von SiC, Al₄O₄C, SiAlON, SiCAlON, Al-Oxinitrid: 0,5 bis 36 Masse-%.
7. Feuerfestes Erzeugnis nach wenigstens einem der Ansprüche 5 oder 6 mit einem Anteil an Kohlenstoff im Erzeugnis unter 2,4 Masse-%.
8. Feuerfestes Erzeugnis nach wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 7 in Form einer erstarrten Schmelze.
9. Verwendung eines feuerfesten Erzeugnisses nach wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 8 als Rohstoff zur Herstellung eines feuerfesten Erzeugnisses.

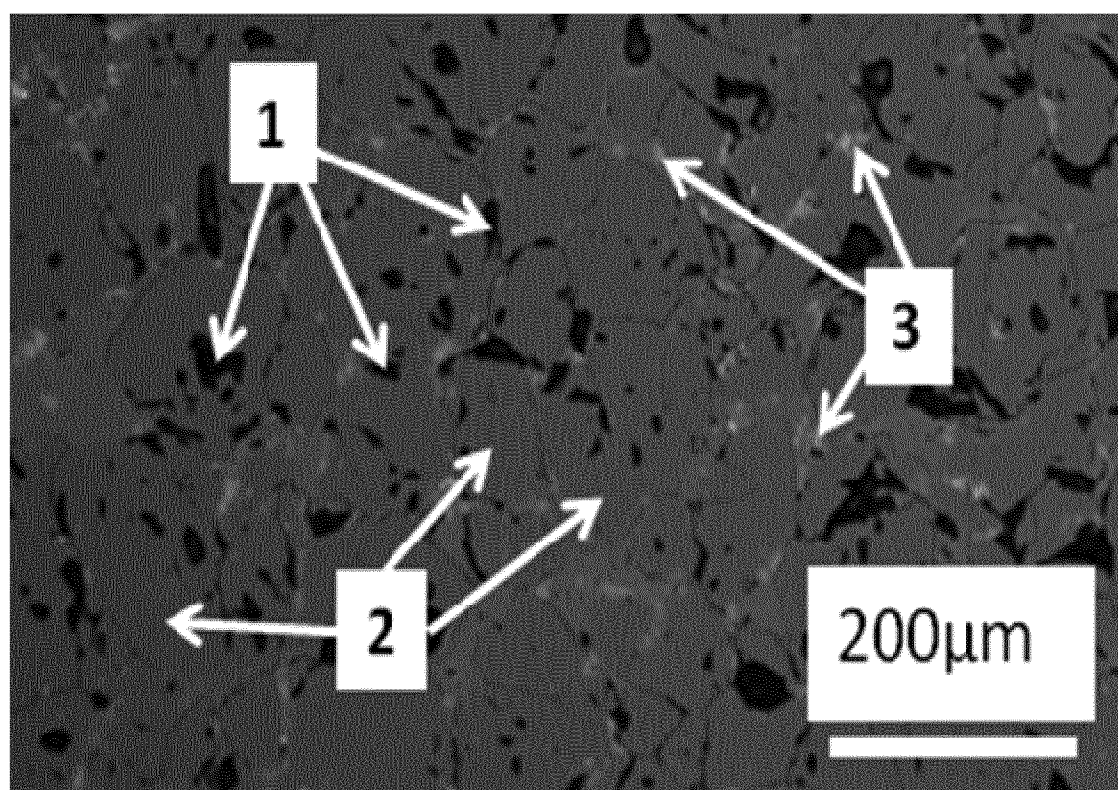


Fig. 1

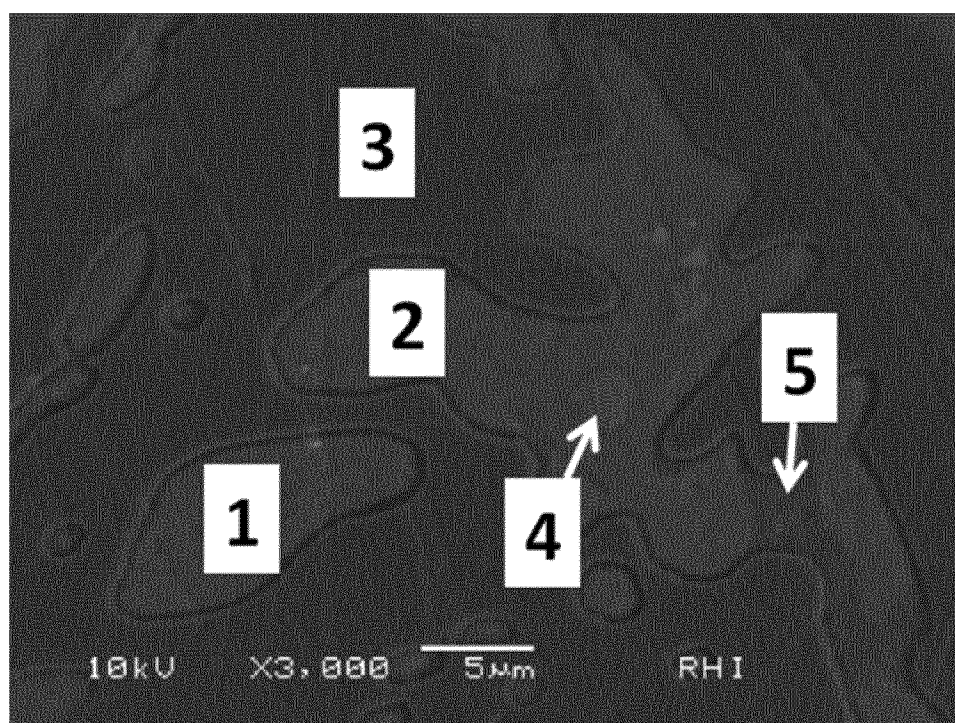


Fig. 2

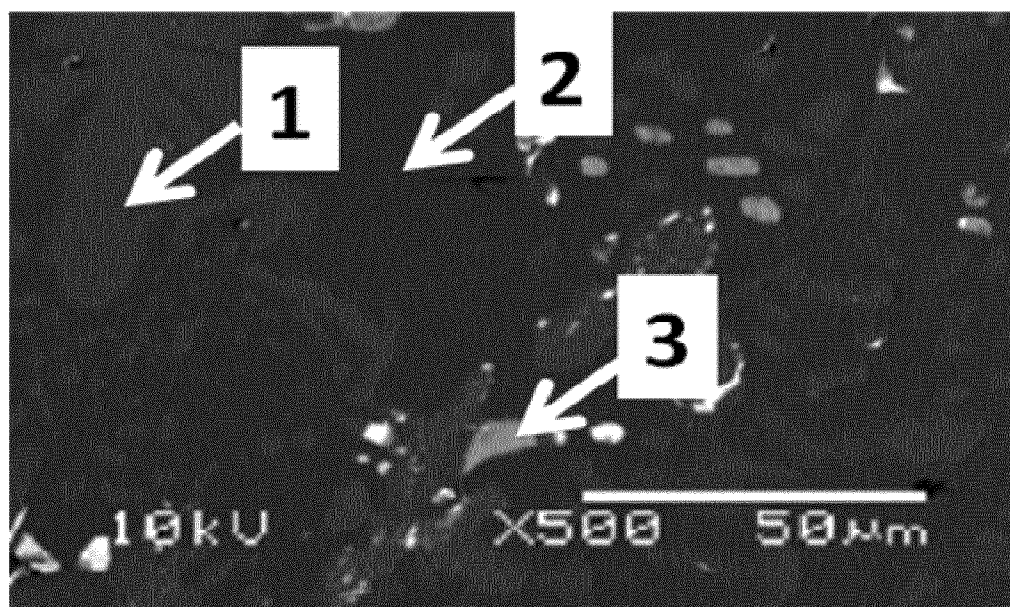


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/077602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B35/107 C04B35/109
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 221 286 A1 (AGC CERAMICS CO LTD [JP]) 25 August 2010 (2010-08-25) Absatz [0069] bis [0069], Tabelle 1 -----	1-3,5,6, 9,10
X	CA 1 129 441 A1 (CHICAGO FIRE BRICK CO) 10 August 1982 (1982-08-10) claims 1,4,5; examples 8,9 -----	1-4
X	US 4 775 504 A (SHIKANO HIROSHI [JP] ET AL) 4 October 1988 (1988-10-04) the whole document ----- -/--	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2016

Date of mailing of the international search report

25/01/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vathilakis, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/077602

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 201280 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-N54956 XP002736903, -& CN 102 603 334 A (UNIV WUHAN SCI & TECHNOLOGY) 25 July 2012 (2012-07-25) the whole document -----	1-4
X	DATABASE WPI Week 200736 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-377436 XP002736904, -& CN 1 884 203 A (ANSHAN CHOSUN REFRACTORIES CO LTD) 27 December 2006 (2006-12-27) abstract -----	1-4
X	DATABASE WPI Week 201062 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-M37534 XP002736905, -& CN 101 774 820 A (WEIHUI RONGJIN REFRACTORY CO LTD) 14 July 2010 (2010-07-14) Zusammenfassung; "Embodiment 1 " -----	1-4
X	DATABASE WPI Week 201204 Thomson Scientific, London, GB; AN 2011-P19394 XP002736906, -& CN 102 211 937 A (UNIV QINGHUA) 12 October 2011 (2011-10-12) the whole document -----	1-4
X	US 4 210 454 A (RECHTER HAROLD L [US]) 1 July 1980 (1980-07-01) claims 5,1,6-9; examples 1-4 -----	1-4
X	EP 0 323 010 A2 (SHINAGAWA REFRACTORIES CO [JP]) 5 July 1989 (1989-07-05) claims 1,2; examples 3-7; tables 1,2,3,4 -----	1-4
X	DE 34 08 952 A1 (SROKA RICHARD DIPL CHEM) 12 December 1985 (1985-12-12) Zusammenfassung; Seite 1, Zeilen 5-11; Seite 13, Abschnitt 3.2; Seite 14, Zeilen 9-20 ----- -/--	1-3,5-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/077602

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	VYATKINA N A ET AL: "Oxide-based carbon slide gate plates", REFRATORIES AND INDUSTRIAL CERAMICS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-CONSULTANTS BUREAU, NE, vol. 47, no. 1, 1 January 2006 (2006-01-01), pages 19-20, XP019406466, ISSN: 1573-9139, DOI: 10.1007/S11148-006-0046-5 the whole document -----	1-4
Y	JP H02 285014 A (KAWASAKI REFRATORIES CO LTD; KAWASAKI STEEL CO) 22 November 1990 (1990-11-22) abstract -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/077602

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2221286	A1	25-08-2010	CN 101883744 A	10-11-2010
			EP 2221286 A1	25-08-2010
			JP 5706615 B2	22-04-2015
			US 2010240518 A1	23-09-2010
			WO 2009072627 A1	11-06-2009

CA 1129441	A1	10-08-1982	-----	-----
US 4775504	A	04-10-1988	BR 8603912 A	24-03-1987
			DE 3628055 A1	26-02-1987
			JP H0421627 B2	13-04-1992
			JP S6246951 A	28-02-1987
			US 4775504 A	04-10-1988

CN 102603334	A	25-07-2012	NONE	

CN 1884203	A	27-12-2006	NONE	

CN 101774820	A	14-07-2010	NONE	

CN 102211937	A	12-10-2011	NONE	

US 4210454	A	01-07-1980	NONE	

EP 0323010	A2	05-07-1989	AU 2452588 A	29-06-1989
			CN 1033791 A	12-07-1989
			DE 3881005 D1	17-06-1993
			DE 3881005 T2	19-08-1993
			EP 0323010 A2	05-07-1989
			JP H0657619 B2	03-08-1994
			JP H01176266 A	12-07-1989
			US 4830992 A	16-05-1989

DE 3408952	A1	12-12-1985	NONE	

JP H02285014	A	22-11-1990	JP 2787950 B2	20-08-1998
			JP H02285014 A	22-11-1990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C04B35/107 C04B35/109
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 221 286 A1 (AGC CERAMICS CO LTD [JP]) 25. August 2010 (2010-08-25) Absatz [0069] bis [0069], Tabelle 1 -----	1-3,5,6, 9,10
X	CA 1 129 441 A1 (CHICAGO FIRE BRICK CO) 10. August 1982 (1982-08-10) Ansprüche 1,4,5; Beispiele 8,9 -----	1-4
X	US 4 775 504 A (SHIKANO HIROSHI [JP] ET AL) 4. Oktober 1988 (1988-10-04) das ganze Dokument ----- -/-	1-4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Januar 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/01/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vathilakis, S

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 201280 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-N54956 XP002736903, -& CN 102 603 334 A (UNIV WUHAN SCI & TECHNOLOGY) 25. Juli 2012 (2012-07-25) das ganze Dokument -----	1-4
X	DATABASE WPI Week 200736 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-377436 XP002736904, -& CN 1 884 203 A (ANSHAN CHOSUN REFRACTORIES CO LTD) 27. Dezember 2006 (2006-12-27) Zusammenfassung -----	1-4
X	DATABASE WPI Week 201062 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-M37534 XP002736905, -& CN 101 774 820 A (WEIHUI RONGJIN REFRACTORY CO LTD) 14. Juli 2010 (2010-07-14) Zusammenfassung; "Embodiment 1 " -----	1-4
X	DATABASE WPI Week 201204 Thomson Scientific, London, GB; AN 2011-P19394 XP002736906, -& CN 102 211 937 A (UNIV QINGHUA) 12. Oktober 2011 (2011-10-12) das ganze Dokument -----	1-4
X	US 4 210 454 A (RECHTER HAROLD L [US]) 1. Juli 1980 (1980-07-01) Ansprüche 5,1,6-9; Beispiele 1-4 -----	1-4
X	EP 0 323 010 A2 (SHINAGAWA REFRACTORIES CO [JP]) 5. Juli 1989 (1989-07-05) Ansprüche 1,2; Beispiele 3-7; Tabellen 1,2,3,4 -----	1-4
X	DE 34 08 952 A1 (SROKA RICHARD DIPL CHEM) 12. Dezember 1985 (1985-12-12) Zusammenfassung; Seite 1, Zeilen 5-11; Seite 13, Abschnitt 3.2; Seite 14, Zeilen 9-20 ----- -/--	1-3,5-10

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	VYATKINA N A ET AL: "Oxide-based carbon slide gate plates", REFRATORIES AND INDUSTRIAL CERAMICS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-CONSULTANTS BUREAU, NE, Bd. 47, Nr. 1, 1. Januar 2006 (2006-01-01) , Seiten 19-20, XP019406466, ISSN: 1573-9139, DOI: 10.1007/S11148-006-0046-5 das ganze Dokument -----	1-4
Y	JP H02 285014 A (KAWASAKI REFRATORIES CO LTD; KAWASAKI STEEL CO) 22. November 1990 (1990-11-22) Zusammenfassung -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/077602

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2221286	A1	25-08-2010	CN 101883744 A 10-11-2010
			EP 2221286 A1 25-08-2010
			JP 5706615 B2 22-04-2015
			US 2010240518 A1 23-09-2010
			WO 2009072627 A1 11-06-2009
CA 1129441	A1	10-08-1982	-----
US 4775504	A	04-10-1988	BR 8603912 A 24-03-1987
			DE 3628055 A1 26-02-1987
			JP H0421627 B2 13-04-1992
			JP S6246951 A 28-02-1987
			US 4775504 A 04-10-1988
CN 102603334	A	25-07-2012	KEINE
CN 1884203	A	27-12-2006	KEINE
CN 101774820	A	14-07-2010	KEINE
CN 102211937	A	12-10-2011	KEINE
US 4210454	A	01-07-1980	KEINE
EP 0323010	A2	05-07-1989	AU 2452588 A 29-06-1989
			CN 1033791 A 12-07-1989
			DE 3881005 D1 17-06-1993
			DE 3881005 T2 19-08-1993
			EP 0323010 A2 05-07-1989
			JP H0657619 B2 03-08-1994
			JP H01176266 A 12-07-1989
			US 4830992 A 16-05-1989
DE 3408952	A1	12-12-1985	KEINE
JP H02285014	A	22-11-1990	JP 2787950 B2 20-08-1998
			JP H02285014 A 22-11-1990