

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 130/93

(22) Anmeldetag: 27. 1.1993

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1998

(45) Ausgabetag: 25. 3.1999

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

(30) Priorität:

27. 1.1992 JP 4-37,091 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE 4003568A1 DE 4100352A1 US 4849383A

(73) Patentinhaber:

TOKYO YOGYO KABUSHIKI KAISHA
TOKYO (JP).
AKECHI CERAMICS CO., LTD.
ENA-GUN (JP).

(54) GIESSSCHNAUZE FÜR STAHLSCHELZE

(57) Gießschnauze für Stahlschmelze unter Verwendung eines feuerfesten Materials aus Zirkoniumoxidklinker, der zwischen 40 und 89 Gew.-% Calciumzirkonat enthält, wobei der Gehalt an Calciumoxid im Zirkoniumoxidklinker im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkoniumoxidklinker liegt, aus Graphit zwischen 10 und 35 Gew.-% und aus Calciumsilikat zwischen 1 und 30 Gew.-% besteht. Zur Vermeidung des Verstopfens der Schnauzenbohrung ist das Calciumsilikat kristallstabilisiert und besteht aus Dicalciumsilikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) und Tricalciumsilikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) zwischen 1 bis 30 Gew.-%, wobei der jeweilige Gehalt an Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid als Stabilisatoren im kristallstabilisierten Calciumsilikat im Bereich von 62 bis 73 Gewichtsteilen bzw. von 26 bis 34 Gewichtsteilen bzw. von 1 bis 5 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile des kristallstabilisierten Calciumsilikats liegt, wobei der Gesamtgehalt an Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid zumindest 95 Gewichtsteile beträgt.

Die Erfindung bezieht sich auf eine Gießschnauze für Stahlschmelze, mit einer längs ihrer Achse verlaufenden Bohrung zum Durchfluß der Stahlschmelze, wobei wenigstens ein Teil des inneren Abschnittes der Gießschnauze, der die Bohrung zum Durchfluß der Stahlschmelze bildet, aus einem feuerfesten Material gebildet ist, das aus Zirkoniumoxidklinker, der zwischen 40 und 89 Gew.-% Calciumzirkonat enthält, wobei
 5 der Gehalt an Calciumoxid im Zirkoniumoxidklinker im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkoniumoxidklinker liegt, aus Graphit zwischen 10 und 35 Gew.-% und aus Calciumsilikat zwischen 1 und 30 Gew.-% besteht.

Eine derartige Gießschnauze ist durch die DE 41 00 352 A1 bekanntgeworden. Bei dieser Gießschnauze sind in der Praxis Probleme aufgetreten: Wegen des geringen Anteiles an Calciumoxid kann das
 10 Calciummetasilikat ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) nicht ausreichend dasjenige Calciumoxid ergänzen, das mit nichtmetallischen Einschlüssen, wie α -Aluminiumoxid, in der Stahlschmelze reagiert, wodurch es unmöglich ist, eine Verkleinerung oder ein Verstopfen der Bohrung der Gießschnauze über einen langen Zeitraum zu vermeiden. Falls aber dem feuerfesten Material Calciummetasilikat in einer größeren Menge zugesetzt wird, um den Gehalt an Calciumoxid zu steigern, dann bewirkt der große Anteil der im Calciummetasilikat enthaltenen
 15 Verunreinigungen eine Verschlechterung des Widerstandes der Gießschnauze gegen Absplitterungen.

Weiters ist aus der DE 40 03 568 A1 eine Gießschnauze bekannt, bei der wenigstens ein Teil des inneren Abschnittes, der die Bohrung zum Durchfluß der Stahlschmelze bildet, aus einem feuerfesten Material gebildet ist, das aus Zirkoniumoxidklinker, der zwischen 40 und 85 Gew.-% Calciumzirkonat enthält, wobei der Gehalt an Calciumoxid im Zirkoniumoxidklinker im Bereich von 3 bis 35 Gewichtsteilen
 20 bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkoniumoxidklinker liegt, aus Graphit zwischen 10 und 30 Gew.-% und wenigstens einem Element aus der Gruppe Kieselsäure von 1 bis 15 Gew.-% und Magnesia von 1 bis 15 Gew.-% besteht.

Bei dieser bekannten Gießschnauze besteht daher das Problem, daß der Gehalt an Calciumoxid zur Reaktion mit nichtmetallischen Einschlüssen gering ist und andererseits bei Steigerung des Calciumoxidanteils die Struktur der Gießschnauze verschlechtert wird. Es ist daher unmöglich, die Reaktion zwischen
 25 Calciumoxid und nichtmetallischen Einschlüssen, wie α -Aluminiumoxid, über einen längeren Zeitraum zu erleichtern, solche Reaktionen über einen längeren Zeitraum aufrechtzuerhalten und daher wirksam zu verhindern, daß nichtmetallische Einschlüsse, wie α -Aluminiumoxid, an der Oberfläche der Gießschnauzenbohrung anhaften und sich ansammeln.

Ferner sei erwähnt, daß gemäß der US 4 849 383 das feuerfeste Material im wesentlichen aus einem Klinker auf der Basis von Calciumzirkonat und Rohstoffen für Magnesia besteht, wobei das Molverhältnis von Calciumoxid (CaO) zu Zirkoniumoxid (ZrO_2) im Bereich von 0,5 bis 1,1 liegt, Zirkoniumoxid von 4 bis 49 Gew.-%, wobei die Summe aus Calciumoxid und Magnesia von 50 bis 95 Gew.-% reicht und die Summe aus Zirkoniumoxid, Calciumoxid und Magnesia zumindest 80 Gew.-% beträgt.
 30

35

(ANGABE VERWANDTER TECHNIK)

Ein kontinuierlicher Guß von geschmolzenem Stahl wird beispielsweise durchgeführt, indem die aus einer Gußpfanne kommende Stahlschmelze in einen Trichter durch eine Gießschnauze für geschmolzenen
 40 Stahl, die an einer Bodenwand des Trichters befestigt ist, in eine senkrechte Form, die unterhalb der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl angeordnet ist, gegossen wird, um einen Stahlgußstrang zu bilden und indem der auf diese Weise gebildete Stahlgußstrang kontinuierlich zu einem langen Strang gezogen wird.

Als die obgenannte Gießschnauze für geschmolzenen Stahl wird allgemein häufig eine aus einem feuerfesten Tonerde-Graphit-Material bestehende Schnauze verwendet.
 45

Die Gießschnauze für geschmolzenen Stahl, bestehend aus einem feuerfesten Tonerde-Graphit-Material, weist jedoch folgende Probleme auf:

Beim Gießen einer Aluminium-beruhigten Stahlschmelze reagiert das in die Stahlschmelze als Desoxidationsmittel zugesetzte Aluminium mit dem in der Stahlschmelze vorhandenen Sauerstoff unter Bildung
 50 von nicht-metallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde. Die auf diese Weise gebildeten nicht-metallischen Einschlüsse, wie α -Tonerde, haften und sammeln sich an der Oberfläche der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl, durch welche geschmolzener Stahl fließt, und verstopfen die Bohrung, wodurch ein gleichförmiger Guß über eine längere Zeitspanne schwer erreichbar ist. Desweiteren schälen sich die nicht-metallischen Einschlüsse, wie α -Tonerde, die sich auf diese Weise an der Oberfläche der Bohrung
 55 angesammelt haben, ab oder fallen ab und wachsen in den Stahlgußstrang ein, wodurch die Qualität des Stahlgußstranges vermindert wird.

Um das durch die nicht-metallischen Einschlüsse, wie in der Stahlschmelze vorhandene α -Tonerde, verursachte obgenannte Verkleinern oder Verstopfen der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen

Stahl zu vermeiden, wird im allgemeinen ein Verfahren angewendet, welches darin besteht, daß ein inertes Gas von der Oberfläche der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl auf die durch die Bohrung fließende Stahlschmelze ausgestoßen wird, um zu verhindern, daß die nichtmetallischen Einschlüsse, wie die in der Stahlschmelze vorliegende α -Tonerde, an der Bohrungsoberfläche haften und sich an ihr ansammeln.

Das obgenannte Verfahren, bei welchem ein Inertgas von der Oberfläche der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl auf die durch die Bohrung fließende Stahlschmelze ausgestoßen wird, hat jedoch folgende Probleme:

Eine größere Menge des ausgestoßenen Inertgases führt zu einem Einwachsen der durch das Inertgas produzierten Blasen in den Stahlgußstrang, was das Entstehen von Fehlern, wie Feinlunker in einem Stahlprodukt nach Beenden des Walzens, verursacht. Dieses Problem stellt sich beim Gießen von geschmolzenem Stahl für ein hoch-qualitatives dünnes Stahlblech als besonders ernst dar. Eine kleinere Menge des ausgestoßenen Inertgases führt andererseits zum Anhaften und Ansammeln der nicht-metallischen Einschlüsse, wie α -Tonerde, an der Oberfläche der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl, wodurch ein Verkleinern oder Verstopfen der Bohrung verursacht wird. Beim Gießen von geschmolzenem Stahl während einer langen Zeitspanne wird eine beständige Kontrolle der aus der Oberfläche der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl ausgestoßenen Inertgasmenge in dem Grad schwieriger, wie die Struktur des feuerfesten Materials, aus dem die Gießschnauze für geschmolzenen Stahl besteht, vermindert wird. Infolge davon haften und sammeln sich die nicht-metallischen Einschlüsse, wie α -Tonerde, an der Oberfläche der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl an, was zum Verkleinern oder Verstopfen der Bohrung führt. Desweiteren wird beim Gießen von geschmolzenem Stahl während einer längeren Zeitdauer durch das ausgestoßene Inertgas eine lokale Erosion der Oberfläche der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl wesentlich beschleunigt. Dies macht ein Fortsetzen der Inertgasausstoßung unmöglich und kann zu einem schnellen Verstopfen der Bohrung führen.

Im Hinblick auf ein Verhindern der Verkleinerung oder Verstopfung der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl ohne Verwendung einer mechanischen Einrichtung, wie das oben beschriebene Ausstoßen eines Inertgases, ist in der Provisorischen Japanischen Patentveröffentlichung Nr. 64-40,154, veröffentlicht am 10. Februar 1989, eine Gießschnauze für geschmolzenen Stahl offenbart, welche aus einem feuerfesten Material gebildet ist, das im wesentlichen besteht aus:

Graphit	10 bis 40 Gew.-%
Calciumzirkonat	60 bis 90 Gew.-%,
wobei im Calciumzirkonat ein Gehalt an Calciumoxid im Bereich von 23 bis 36 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Calciumzirkonats, vorliegt.	

(Im Folgenden als "Stand der Technik 1" bezeichnet).

Die obgenannte Gießschnauze für geschmolzenen Stahl nach dem Stand der Technik 1 weist jedoch folgende Probleme auf:

Calciumoxid (CaO) reagiert schnell mit nicht-metallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde, welche durch die Reaktion von dem als Desoxidationsmittel zugesetzten Aluminium und dem in der Stahlschmelze vorhandenen Sauerstoff gebildet werden, um Komponenten mit niedrigem Schmelzpunkt zu bilden. Calciumoxid hat daher die Funktion, die nicht-metallischen Einschlüsse, wie α -Tonerde, daran zu hindern, an der Oberfläche der Bohrung der Schnauze zu haften und sich daran anzusammeln.

Wenn Calciumoxid jedoch allein zugegen ist, reagiert es sogar bei Raumtemperatur heftig mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit, um Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) zu bilden, welches leicht zerfällt und dazu neigt, pulverig zu werden, was zu einem leichten Abbau der Struktur der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl führt. Bei der Aufbewahrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl ist daher sorgsame Aufmerksamkeit nötig. Desweiteren entsteht durch den großen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Calciumoxid eine beträchtliche thermische Spannung im Inneren der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl, wenn Calciumoxid allein zugegen ist und in so einem Ausmaß erhitzt wird, daß eine nicht gleichförmige Temperaturverteilung verursacht wird, wodurch der Wärmeschockwiderstand der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl herabgesetzt wird.

Bei den obgenannten Problemen ist es schwierig, zum kontinuierlichen Guß einer Stahlschmelze über eine lange Zeitspanne eine Gießschnauze für geschmolzenen Stahl zu verwenden, die aus einem feuerfesten Material gemacht ist, in welchem Calciumoxid allein zugegen ist.

Um die obgenannten Probleme zu überwinden, die in der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl, in welcher Calciumoxid allein zugegen ist, auftreten, ist die Gießschnauze für geschmolzenen Stahl nach dem Stand der Technik 1 aus einem feuerfesten Material, welches hauptsächlich aus Calciumzirkonat besteht, gebildet. Daher stimmt es, daß der Kontakt von im Calciumzirkonat enthaltenen Calciumoxid mit den gebildeten nicht-metallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde, zu einer Reaktionsbeschleunigung zwischen diesen Komponenten führt, wodurch Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt gebildet werden. Da Calciumoxid nicht allein vorliegt, kommt es zu keinem Strukturabbau der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl. Im Stand der Technik 1 jedoch wandert das im Calciumzirkonat enthaltene Calciumoxid in nicht ausreichendem Maße an die Oberfläche der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl, durch welche geschmolzener Stahl fließt, sodaß das Calciumoxid mit den gebildeten nicht-metallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde, nicht genügend in Kontakt tritt. Infolge davon ist die durch die Reaktion zwischen Calciumoxid und den nicht-metallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde, verursachte Bildung von niedrig schmelzenden Verbindungen ungenügend. Daher ist es unmöglich, ein Anhaften und Ansammeln der nicht-metallischen Einschlüsse, wie α -Tonerde, an der Oberfläche der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl in wirksamer Weise zu verhindern.

Weiters ist im Hinblick auf das Vermeiden einer Verkleinerung oder Verstopfung der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl ohne Verwendung einer mechanischen Einrichtung, wie das Ausstoßen eines Inertgases, in der Provisorischen Japanischen Patentanmeldung Nr. 3-221,249, veröffentlicht am 30. September 1991, welche dem U.S. Patent Nr. 5,086,957, erteilt am 11. Februar 1991, entspricht, eine weitere Gießschnauze für geschmolzenen Stahl geoffenbart, die aus einem feuerfesten Material hergestellt ist, das im wesentlichen besteht aus:

Zirkoniumoxidklinker bestehend aus Calciumzirkonat	40 bis 89 Gew.-%,
wobei der Gehalt von Calciumoxid im Zirkoniumoxidklinker im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkoniumoxidklinker liegt;	
Graphit und Calciummetasilikat ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	10 bis 35 Gew.-%,
	1 bis 25 Gew.-%,
wobei der Gehalt von Calciumoxid in dem Calciummetasilikat in einem Bereich von 40 bis 54 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Calciummetasilikats, liegt.	

(Im Folgenden als "Stand der Technik 2" bezeichnet).

Die obgenannte Gießschnauze für geschmolzenen Stahl nach dem Stand der Technik 2 weist jedoch folgende Probleme auf:

Tatsächlich reagiert das im Calciummetasilikat ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) enthaltene Calciumoxid (CaO) niemals heftig mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit. Weiters, wenn der aus Calciumzirkonat bestehende Zirkoniumoxidklinker neben Calciummetasilikat vorliegt ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), neigt das Calciumoxid in jedem Teilchen des Zirkoniumoxidklinkers dazu, unter dem Effekt des gleichzeitig vorliegenden Calciummetasilikats ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) leicht an die Oberfläche jeden Teilchens des Zirkoniumoxidklinkers zu wandern. Als Folge davon reagiert Calciumoxid schnell mit nichtmetallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde, die im geschmolzenen Stahl enthalten sind, um Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt zu bilden, wodurch ein Verkleinern oder Verstopfen der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl verhindert wird.

Auf Grund des niedrigen Calciumoxidgehalts kann das Calciummetasilikat ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) jedoch nicht in ausreichendem Maß das Calciumoxid, welches mit den nicht-metallischen Einschlüssen in der Stahlschmelze, wie α -Tonerde, reagiert, ersetzen, wodurch es unmöglich wird, ein Verkleinern oder Verstopfen der Schnauzenbohrung während einer langen Zeitspanne zu verhindern. Falls Calciummetasilikat ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) in großer Menge dem feuerfesten Material zugesetzt ist, um den Gehalt an Calciumoxid zu erhöhen, verursachen andererseits die hohen Anteile der im Calciummetasilikat ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) enthaltenen Verunreinigungen eine Verminderung der Beständigkeit gegenüber Absplitterung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl.

Unter solchen Umständen besteht eine starke Forderung nach der Entwicklung einer Gießschnauze für geschmolzenen Stahl, welche es ermöglicht, ein Verkleinern oder Verstopfen der Schnauzenbohrung und

einen Strukturabbau des feuerfesten Materials, welches die Schnauze bildet, wirtschaftlich und über eine lange Zeitspanne ohne Verwendung einer mechanischen Einrichtung, wie das Ausstoßen eines Inertgases, zu verhindern, eine solche Gießschnauze für geschmolzenen Stahl wurde bis jetzt jedoch nicht vorgeschlagen.

- 5 Ziel der Erfindung ist daher die Schaffung einer Gießschnauze für geschmolzenen Stahl, welche es ermöglicht, ein Verkleinern oder Verstopfen der Schnauzenbohrung und einen Strukturabbau des feuerfesten Materials, welches die Schnauze bildet, wirtschaftlich und über eine lange Zeitspanne ohne Verwendung einer mechanischen Einrichtung, wie das Ausstoßen eines Inertgases, zu verhindern.

- 10 Dieses Ziel wird mit einer Gießschnauze der eingangs beschriebenen Art erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß das Calciumsilikat ein kristallstabilisiertes Calciumsilikat, bestehend aus Dicalciumsilikat ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) und Tricalciumsilikat ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), zwischen 1 bis 30 Gew.-% ist, wobei der jeweilige Gehalt an Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid als Stabilisatoren im kristallstabilisierten Calciumsilikat im Bereich von 62 bis 73 Gewichtsteilen bzw. von 26 bis 34 Gewichtsteilen bzw. von 1 bis 5 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile des kristallstabilisierten Calciumsilikats liegt, wobei der Gesamtgehalt an Calciumoxid, 15 Kieselsäure und Boroxid zumindest 95 Gewichtsteile beträgt.

Da die Kristalle des kristallstabilisierten Calciumsilikats selbst bei raschen Temperaturänderungen nicht in die γ -Phase übergehen, treten keine übermäßigen Expansionen oder Kontraktionen auf, wodurch auch keinerlei Beeinträchtigung der Gießschnauze auftreten können.

- 20 Mit anderen Worten, in der erfindungsgemäßen Gießschnauze für Stahlschmelze ist ein großer Anteil an Calciumoxid enthalten, das mit nichtmetallischen Einschlüssen reagiert, wodurch eine Beeinträchtigung der Struktur der Gießschnauze verhindert ist.

- Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung in Verbindung mit den Zeichnungen hervor. Es zeigen Fig. 1 eine schematische Ansicht im Vertikalschnitt, welche eine erste Ausführungsform der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl der vorliegenden Erfindung als eine 25 Eintauchschnauze erläutert; und Fig. 2 eine schematische Ansicht im Vertikalschnitt, welche eine zweite Ausführungsform der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl der vorliegenden Erfindung als eine Eintauchschnauze erläutert.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

- 30 Vom obgenannten Gesichtspunkt ausgehend wurden ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt, um eine Gießschnauze für geschmolzenen Stahl zu entwickeln, welche es ermöglicht, eine Verkleinerung oder Verstopfung der Schnauzenbohrung und einen Strukturabbau des feuerfesten Materials, welches die Schnauze bildet, wirtschaftlich und über eine lange Zeitspanne ohne Verwendung einer mechanischen 35 Einrichtung, wie das Ausstoßen eines Inertgases, zu verhindern.

- Als Resultat wurde folgendes gefunden: wenn man eine Gießschnauze für geschmolzenen Stahl unter Verwendung eines feuerfesten Materials, das Zirkoniumoxidklinker, bestehend aus Calciumzirkonat, enthält, herstellt, ist es möglich, eine heftige Reaktion von Calciumoxid mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit zu verhindern und somit einen Strukturabbau der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl zu unterbinden. 40 Insbesondere wird Zirkoniumoxidklinker, der aus Calciumzirkonat besteht und eine vorgeschriebene Teilchengröße aufweist, hergestellt, indem man Calciumoxid und Zirkoniumoxid in einem Elektroofen bei einer hohen Temperatur von zumindest 1.600°C schmilzt, die erhaltene Schmelze sodann kühlt, um dieselbe zu verfestigen, und dann den erhaltenen Festkörper pulverisiert. Der so hergestellte Zirkoniumoxidklinker, welcher aus Calciumzirkonat ($\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$) besteht, ist ähnlich stabilisiertem Zirkoniumoxid stabil und hat 45 einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten und verhindert eine heftige Reaktion von Calciumoxid mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit, wodurch ein Strukturabbau der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl unterbunden wird.

- Desweiteren, wenn der obgenannte, aus Calciumzirkonat bestehende Zirkoniumoxidklinker neben kristallstabilisiertem Calciumsilikat (ein Gemisch von $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) vorliegt, neigt das Calcium- 50 oxid in jedem Zirkoniumoxidklinkerteilchen dazu, unter Wirkung des obgenannten zugleich vorliegenden kristallstabilisierten Calciumsilikats leicht an die Oberfläche jedes Zirkoniumoxidklinkerteilchens zu wandern. In anderen Worten, wandert Calciumoxid, welches mit α -Tonerde im geschmolzenen Stahl, die den Hauptanteil der an der Oberfläche der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl haftenden nichtmetallischen Einschlüsse darstellt, reagieren soll, an die Oberfläche jedes Zirkoniumoxidklinkerteilchens und 55 sammelt sich dort an.

Desweiteren hat kristallstabilisiertes Calciumzirkonat auf Grund seines hohen Calciumoxidgehalts zusätzlich zu der obgenannten Funktion die Aufgabe, die Calciumoxidgehalt, die mit α -Tonerde im geschmolzenen Stahl reagieren soll, in ausreichendem Maße zu ergänzen.

Obwohl Tricalciumsilikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) und Dicalciumsilikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) Calciumoxid in großer Menge enthalten, bewirkt eine schnelle Temperaturveränderung außerdem eine Umwandlung der Kristalle des Tricalciumsilikats und Dicalciumsilikats in die γ -Phase und somit einen Strukturabbau der Schnauze. Da im Gegensatz dazu sich die Kristalle des kristallstabilisierten Calciumsilikats (ein Gemisch von $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) auch unter einer schnellen Temperaturveränderung nicht in die γ -Phase umwandeln, tritt keine außergewöhnliche Ausdehnung oder Kontraktion auf und kommt es nie zu einem Abbau der Schnauzenstruktur.

Es ist somit möglich, eine heftige Reaktion von Calciumoxid mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit zu verhindern, die Reaktion zwischen Calciumoxid und den nicht-metallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde, zu erleichtern, das Fortlaufen dieser Reaktion während einer langen Zeitspanne zur Bildung niedrig schmelzender Verbindungen, wie $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, zu gewährleisten, und somit während einer langen Zeitspanne zu verhindern, daß die nicht-metallischen Einschlüsse, wie α -Tonerde, an der Oberfläche der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl haften und sich dort ansammeln.

Die vorliegende Erfindung wurde auf Grundlage der obgenannten Erkenntnisse gemacht. Zumindest ein Teil eines inneren Bereiches der erfindungsgemäßen Gießschnauze für geschmolzenen Stahl, welcher innere Bereich die Bohrung hiervon bildet, ist aus einem feuerfesten Material gemacht, welches im wesentlichen besteht aus:

Zirkoniumoxidklinker bestehend aus Calciumzirkonat	40 bis 89 Gew.-%,
wobei der Gehalt von Calciumoxid im Zirkoniumoxidklinker im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkoniumoxidklinker, liegt;	
Graphit und kristallstabilisiertes Calciumsilikat, bestehend aus Dicalciumsilikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) und Tricalciumsilikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	10 bis 35 Gew.-%, 1 bis 30 Gew.-%,
wobei der jeweilige Gehalt von Calciumoxid, Kieselsäure, und Boroxid als Stabilisator in dem kristallstabilisierten Calciumsilikat, bezogen auf 100 Gewichtsteile des kristallstabilisierten Calciumsilikats, in den folgenden Bereichen liegt:	
Calciumoxid Kieselsäure und Boroxid	62 bis 73 Gewichtsteile, 26 bis 34 Gewichtsteile, 1 bis 5 Gewichtsteile,
wobei der Gesamtgehalt des Calciumoxids, der Kieselsäure und des Boroxids zumindest 95 Gewichtsteile ausmacht.	

In den folgenden Absätzen werden nun die Gründe erläutert warum die chemische Zusammensetzung des feuerfesten Materials, welche zumindest einen Teil eines inneren Bereiches der erfindungsgemäßen Gießschnauze für geschmolzenen Stahl bildet, wobei der innere Bereich die Bohrung hiervon bildet, wie oben beschrieben begrenzt ist.

(1) Zirkoniumoxidklinker, bestehend aus Calciumzirkonat:

Zirkoniumoxidklinker hat einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten und eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Absplitterung. Bei einem Gehalt von Zirkoniumoxidklinker von unter 40 Gew.-%, ist jedoch die Menge an Calciumoxid, welches mit den nicht-metallischen Einschlüssen im geschmolzenen Stahl, wie α -Tonerde, reagieren soll, ungenügend wodurch es unmöglich wird, ein Anhaften und Ansammeln der nicht-metallischen Einschlüsse, wie α -Tonerde, an der Oberfläche der Bohrung der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl zu verhindern. Bei einem Gehalt von Zirkoniumoxidklinker von über 89 Gew.-% tritt andererseits bei einer Temperatur von zumindest etwa 900°C eine Abnormität im Wärmeausdehnungskoeffizienten auf, und die Beständigkeit gegenüber Absplitterung verschlechtert sich. Der Gehalt an Zirkoniumoxidklinker sollte daher auf einen Bereich von 40 bis 89 Gew.-% beschränkt sein. Der Zirkoniumoxidklinker sollte vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von bis zu $44\text{ }\mu\text{m}$ haben, um eine zufriedenstellende Glätte der Oberfläche der Schnauze zu garantieren.

(2) Calciumoxid, das im Zirkoniumoxidklinker, bestehend aus Calciumzirkonat, enthalten ist:

Im Zirkoniumoxidklinker enthaltenes Calciumoxid, dessen Eigenschaft, heftig mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit zu reagieren, weit vermindert ist, reagiert mit den nicht-metallischen Einschlüssen im geschmolzenen Stahl, wie α -Tonerde, um Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt zu bilden. Mit einem Gehalt von Calciumoxid im Zirkoniumoxidklinker von unter 8 Gew.-%, bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkoniumoxidklinker, ist ein wie oben beschriebener erwünschter Effekt unerreichbar und das Vorhandensein von Baddeleyit (ZrO_2) im Zirkoniumoxidklinker führt zu einem Strukturabbau der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl. Bei einem Calciumoxidgehalt im Zirkoniumoxidklinker von über 35 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkoniumoxidklinker, liegt andererseits das Calciumoxid, welches nicht zu Calciumzirkonat gelöst ist und heftig mit Wasser und der Luftfeuchtigkeit reagiert und einen hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten hat, im Zirkoniumoxidklinker allein vor, was zu einem Strukturabbau der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl führt. Der Calciumoxidgehalt im Zirkoniumoxidklinker sollte daher auf einen Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkoniumoxidklinker, beschränkt sein.

(3) Graphit:

Graphit hat die Funktion, die Oxidationsbeständigkeit eines feuerfesten Materials und seine Beständigkeit gegenüber Benetzung durch geschmolzenen Stahl zu verbessern und die Wärmeleitfähigkeit des feuerfesten Materials zu erhöhen. Natürlicher Graphit ist besonders geeignet, um die obgenannten Funktionen zu erreichen. Bei einem Graphitgehalt von unter 10 Gew.-% kann ein wie oben beschriebener erwünschter Effekt nicht erzielt werden, und die Beständigkeit gegenüber Absplitterung ist gering. Bei einem Graphitgehalt von über 35 Gew.-% andererseits ist die Korrosionsfestigkeit abgeschwächt. Der Graphitgehalt sollte daher auf einen Bereich von 10 bis 35 Gew.-% begrenzt sein. Im Hinblick auf eine Verbesserung der obgenannten Funktion sollte Graphit vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von bis zu 500 μm haben.

(4) Kristallstabilisiertes Calciumsilikat:

Kristallstabilisiertes Calciumsilikat (ein Gemisch von $2CaO \cdot SiO_2$ und $3CaO \cdot SiO_2$) hat die Funktion, Calciumoxid in jedem Zirkoniumoxidklinkerteilchen anzuregen, zur Oberfläche jedes Zirkoniumoxidklinkerteilchens zu wandern und sich dort zu sammeln. Kristallstabilisiertes Calciumsilikat besitzt weiters die Funktion, die Menge an Calciumoxid, welche mit den nicht-metallischen Einschlüssen im geschmolzenen Stahl, wie α -Tonerde, reagieren soll, in ausreichendem Maß zu ergänzen. Bei einem Gehalt an kristallstabilisiertem Calciumsilikat von unter 1 Gew.-% kann jedoch ein wie oben beschriebener erwünschter Effekt nicht erzielt werden. Bei einem Gehalt an kristallstabilisiertem Calciumsilikat von über 30 Gew.-% andererseits ist die Struktur des feuerfesten Materials verschlechtert, was zu einer geringeren Korrosionsfestigkeit und geringeren Feuerfestigkeit führt. Der Gehalt an kristallstabilisiertem Calciumsilikat sollte daher auf einen Bereich von 1 bis 30 Gew.-% begrenzt sein. Im Hinblick auf eine Verbesserung der obgenannten Funktionen von kristallstabilisiertem Calciumsilikat und um eine zufriedenstellende Glätte der Schnauzenoberfläche zu erreichen, sollte kristallstabilisiertes Calciumsilikat vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von bis zu 44 μm haben.

Kristallstabilisiertes Calciumsilikat besteht aus Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid als Stabilisator. Kristallstabilisiertes Calciumsilikat wird hergestellt, indem man gebrannten Kalk, Kieselsand und Borsäure mischt, das erhaltene Gemisch in einem elektrischen Ofen bei einer hohen Temperatur von zumindest 1.500 °C schmilzt, die erhaltene Schmelze sodann kühlt, um dieselbe zu verfestigen, und dann den erhaltenen Festkörper pulverisiert, um kristallstabilisiertes Calciumsilikat mit einer vorgeschriebenen Teilchengröße zu erhalten.

Wenn der jeweilige Gehalt von Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid im kristallstabilisierten Calciumsilikat innerhalb der folgenden Bereiche, bezogen auf 100 Gewichtsteile kristallstabilisiertes Calciumsilikat, liegt:

Calciumoxid Kieselsäure und Boroxid	62 bis 73 Gewichtsteile 26 bis 34 Gewichtsteile 1 bis 5 Gewichtsteile
wobei der Gesamtgehalt von Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid zumindest 95 Gewichtsteile ist,	

wird die heftige Reaktion von Calciumoxid mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit verhindert und die Kristalle von kristallstabilisiertem Calciumsilikat wandeln sich auch bei einer schnellen Temperaturveränderung nicht in die γ -Phase um, sodaß die Struktur der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl nie verschlechtert wird. Der jeweilige Gehalt von Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid in kristallstabilisiertem Calciumsilikat sollte daher auf die jeweiligen obgenannten Bereiche, bezogen auf 100 Gewichtsteile kristallstabilisiertes Calciumsilikat, begrenzt sein.

Um die Beständigkeit gegen Absplitterung und die Oxidationsbeständigkeit des feuerfesten Materials, aus welchem die Gießschnauze für geschmolzenen Stahl besteht, weiter zu verbessern, kann Siliziumcarbid zusätzlich beigegeben werden.

Um die obgenannten Funktionen von kristallstabilisiertem Calciumsilikat effektiver zu machen, kann Kieselsäure und/oder Magnesiumoxid zusätzlich beigegeben werden.

Es werden nun unter Bezugnahme auf die Zeichnungen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Gießschnauze für geschmolzenen Stahl beschrieben.

Fig. 1 ist eine schematische Ansicht im Vertikalschnitt, welche eine erste Ausführungsform der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl der vorliegenden Erfindung als eine Eintauchschnauze erläutert.

Eine Gießschnauze für geschmolzenen Stahl 4 gemäß der ersten Ausführungsform wird als eine Eintauchschnauze verwendet, welche zwischen einem Trichter und einer unter dem Trichter angeordneten senkrechten Form, angebracht ist. Wie in Fig. 1 gezeigt, hat die Gießschnauze für geschmolzenen Stahl 4 gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entlang ihrer Achse eine Bohrung 1, durch welche geschmolzener Stahl fließt. Ein innerer Bereich 2 der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl 4, welcher die Bohrung 1 bildet, besteht aus einem feuerfesten Material mit der obgenannten chemischen Zusammensetzung. Ein äußerer Bereich 3, der den inneren Bereich 2 umgibt, besteht aus einem feuerfesten Material, beispielsweise einem feuerfesten Tonerde-Graphit-Material, welches eine ausgezeichnete Erosionsfestigkeit gegenüber geschmolzenem Stahl besitzt. Gemäß der obgenannten Gießschnauze für geschmolzenen Stahl 4, ist es möglich, während einer langen Zeitspanne ein Anhaften und Ansammeln der im geschmolzenen Stahl vorliegenden nicht-metallischen Einschlüsse, wie α -Tonerde, an der Oberfläche des inneren Bereiches 2 der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl 4, welche die Bohrung 1 bildet, zu verhindern.

Fig. 2 ist eine schematische Ansicht im Vertikalschnitt, welche eine zweite Ausführungsform der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl der vorliegenden Erfindung als eine Eintauchschnauze erläutert.

Wie in Fig. 2 gezeigt ist, hat eine Gießschnauze für geschmolzenen Stahl 4 gemäß der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dieselbe Konstruktion wie die obgenannte Gießschnauze für geschmolzenen Stahl 4 gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, außer daß der gesamte untere Bereich der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl 4, welcher einen unteren Bereich der Bohrung 1 bildet, aus einem feuerfesten Material mit der obgenannten Zusammensetzung besteht. Daher sind dieselben Bezugswerte den gleichen Komponenten wie in der ersten Ausführungsform zugeordnet, und deren Beschreibung wird weggelassen.

Die Gießschnauze für geschmolzenen Stahl 4 gemäß der zweiten Ausführungsform hat eine längere Haltbarkeit als jene der Gießschnauze für geschmolzenen Stahl 4 nach der ersten Ausführungsform, da das feuerfeste Material mit der obgenannten chemischen Zusammensetzung, welche den unteren Bereich der Bohrung 1, wo die Reaktion zwischen Calciumoxid und den nicht-metallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde am aktivsten stattfindet, bildet, eine ausreichende Dicke, wie in Fig. 2 gezeigt, besitzt.

Die erfindungsgemäße Gießschnauze für geschmolzenen Stahl wird nun mittels eines Beispiels ausführlicher beschrieben.

BEISPIEL

Zuerst wurde ein Gemisch aus Calciumoxid (CaO) und Zirkoniumoxid (ZrO_2) in einem Elektroofen bei einer Temperatur von zumindest 1.600°C geschmolzen. Die erhaltene Schmelze wurde sodann auf Raumtemperatur abgekühlt, um dieselbe zu verfestigen, und der erhaltene Festkörper dann in einer Kugelmühle pulverisiert, um Zirkoniumoxidklinker herzustellen, welcher aus Calciumzirkonat ($\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$)

besteht und eine mittlere Teilchengröße von bis zu 40 µm besitzt. Der Calciumoxidgehalt in dem auf diese Weise hergestellten Zirkoniumoxidklinker lag im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkoniumoxidklinker.

Sodann wurde ein Gemisch bestehend aus gebranntem Kalk (CaO), Kieselsand (SiO₂) und Borsäure in einem Elektroofen bei einer Temperatur von zumindest 1.500 °C geschmolzen. Die erhaltene Schmelze wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt, um dieselbe zu verfestigen und der erhaltene Festkörper sodann in einer Kugelmühle pulverisiert, um kristallstabilisiertes Calciumsilikat mit einer mittleren Teilchengröße von bis zu 44 µm herzustellen. Der jeweilige Gehalt an Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid in dem so hergestellten kristallstabilisierten Calciumsilikat lag jeweils im Bereich von 62 bis 73 Gewichtsteilen, 28 bis 34 Gewichtsteilen und 1 bis 5 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile kristallstabilisierten Calciumsilikats. Der Gesamtgehalt an Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid betrug zumindest 95 Gewichtsteile.

Sodann wurde Phenolharz in pulverigem oder flüssigem Zustand in einer Menge im Bereich von 5 bis 10 Gew.-% zu jedem der vermischten Rohmaterialien Nr. 1 bis 5 einschließlich des obgenannten Zirkoniumoxidklinkers, bestehend aus Calciumzirkonat, und dem obgenannten kristallstabilisierten Calciumsilikat, welche die im Rahmen der Erfindung liegenden chemische Zusammensetzungen hatten, wie in Tabelle 1 gezeigt, zugesetzt. Jedes dieser mit Phenolharz versetzten gemischten Rohmaterialien Nr. 1 bis 5 wurde gemischt und geknetet, um eine durchgeknetete Masse zu erhalten. Aus jeder auf diese Weise erhaltenen gekneteten Masse wurde ein pilasterartig geformter Körper mit den Dimensionen 30 mm x 30 mm x 230 mm zum Untersuchen des Ausmaßes des Anhaftens der nicht-metallischen Einschlüsse, wie α-Tonerde, und der Korrosionsfestigkeit gegenüber geschmolzenem Stahl und ein röhrenförmiger Körper mit einem Außendurchmesser von 100 mm und einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Länge von 250 mm zum Untersuchen der Absplitterungsfestigkeit geformt. Diese Formkörper wurden sodann bei einer Temperatur im Bereich von 1.000 bis 1.200 °C reduktionsgebrannt, um die im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegenden Proben Nr. 1 bis 5 herzustellen (im folgenden als "erfindungsgemäße Proben" bezeichnet).

Sodann wurde Phenolharz in pulverigem oder flüssigem Zustand in einer Menge im Bereich von 5 bis 10 Gew.-% jedem der vermischten Rohmaterialien Nr. 6 bis 11 mit einer außerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung liegenden chemischen Zusammensetzung, wie in Tabelle 1 gezeigt, zugesetzt. Jedes dieser mit Phenolharz versetzten gemischten Rohmaterialien Nr. 6 bis 11 wurde gemischt und geknetet, um eine durchgeknetete Masse zu erhalten. Aus jeder auf diese Weise erhaltenen gekneteten Masse wurde ein pilasterartig geformter Körper mit den Dimensionen 30 mm x 30 mm x 230 mm zum Untersuchen des Ausmaßes des Anhaftens der nicht-metallischen Einschlüsse, wie α-Tonerde, und der Korrosionsfestigkeit gegenüber geschmolzenem Stahl und ein röhrenförmiger Körper mit einem Außendurchmesser von 100 mm und einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Länge von 250 mm zum Untersuchen der Absplitterungsfestigkeit geformt. Diese Formkörper wurden sodann bei einer Temperatur im Bereich von 1.000 bis 1.200 °C reduktionsgebrannt, um die außerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung liegenden Proben Nr. 6 bis 11 herzustellen (im folgenden als "Vergleichsproben" bezeichnet).

40

45

50

55

(Gew.-%)

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der gemischten Rohmaterialien	Erfindungsgemäße Probe					Vergleichsprobe					
	Nr.1	Nr.2	Nr.3	Nr.4	Nr.5	Nr.6	Nr.7	Nr.8	Nr.9	Nr.10	Nr.11
Zirkoniumoxidklinker bestehend aus Calciumzirkonat (44 µm)	79	75	70	60	45	90	45	50	-	-	50
Graphit (500 µm)	20	20	20	20	25	10	20	40	20	20	20
Kristallstabilisiertes Calciumsilikat (44 µm)	1	5	10	20	30	-	35	10	-	-	-
Calciummetasilikat (44 µm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30
Kubisches Zirkonoxid	-	-	-	-	-	-	-	-	55	-	-
Baddeleyit	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-
Siliziumkarbid	-	-	-	-	-	-	-	-	10	5	-
Tonerde	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	-

Für jede der obgenannten erfindungsgemäßen Proben Nr. 1 bis 5 und Vergleichsproben Nr. 6 bis 11 wurden das Schüttgewicht und die Porosität gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Sodann wurde jede der röhrenförmigen erfindungsgemäßen Proben Nr. 1 bis 5 und der röhrenförmigen Vergleichsproben Nr. 6 bis 11, welche einen Außendurchmesser von 100 mm, einen Innendurchmesser von 60 mm und eine Länge von 250 mm hatten, in einem Elektroofen 30 Minuten lang auf eine Temperatur von

AT 404 911 B

1.500 °C erhitzt und dann schnell in Wasser gekühlt, um die Festigkeit gegen Absplitterung zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

5 Daraufhin wurde jede der pilasterförmigen erfindungsgemäßen Proben Nr. 1 bis 5 und der pilasterförmigen Vergleichsproben Nr. 6 bis 11, welche die Dimensionen von 30 mm x 30 mm x 230 mm hatten, bei einer Temperatur von 1.550 °C in geschmolzenen Stahl, enthaltend Aluminium in einer Menge im Bereich von 0,03 bis 0,05 Gew.-%, 180 Minuten lang eingetaucht, um ein Erosionsverhältnis (%) und ein Anhaftausmaß (mm) von nicht-metallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde, zu untersuchen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 gezeigt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Eigenschaften	Erfindungsgemäße Probe					Vergleichsprobe					
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9	Nr. 10	Nr. 11
Porosität (%)	19.6	19.5	19.1	18.4	19.6	19.8	19.4	19.5	19.3	18.7	17.0
Schüttgewicht	2.90	2.87	2.81	2.77	2.57	3.15	2.57	2.42	2.49	2.67	2.67
Erosionsverhältnis (%)	7	9	10	15	20	3	40	30	3	3	26
Absplitterungs- festigkeit	kein Riß	kein Riß	kein Riß	kein Riß	kein Riß	Riß- bil- dung	Riß- bil- dung	kein Riß	kein Riß	kein Riß	Riß- bil- dung
Ausmaß des Anhaftens von Tonerde (mm)	fast Null	fast Null	fast Null	fast Null	fast Null	15	fast Null	fast Null	15	15	fast Null

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht zeigten alle erfindungsgemäßen Proben Nr. 1 bis 5 ein niedriges Erosionsverhältnis, sodaß es möglich war, eine Strukturverschlechterung des feuerfesten Materials zu vermeiden. Zusätzlich dazu hatten die erfindungsgemäßen Proben Nr. 1 bis 5 eine ausgezeichnete Festigkeit gegenüber Absplitterung und kein Anhaften der nicht-metallischen Einschlüsse, wie α -Tonerde, sodaß ein Unterbinden der Verkleinerung oder Verstopfung der Bohrung der Gießschnauze für geschmolze-

nen Stahl in effektiver Weise gewährleistet wurde.

Die Vergleichsproben Nr. 6 bis 11 wiesen im Gegensatz dazu ein hohes Ausmaß im Anhaften von nicht-metallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde, auf, wenn das Erosionsverhältnis gering war, wohingegen die Vergleichsproben Nr. 6 bis 11 ein hohes Erosionsverhältnis hatten, wenn kein Anhaften der nicht-metallischen Einschlüsse, wie α -Tonerde, stattfand. Im besonderen hatte die Vergleichsprobe Nr. 6 eine sehr geringe Absplitterungsfestigkeit, da der Gehalt an Zirkoniumoxidklinker, bestehend aus Calciumzirkonat, weit außerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung lag. Zusätzlich dazu wies die Vergleichsprobe Nr. 6 ein hohes Anhaftausmaß von nicht-metallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde, auf, da kein kristallstabilisiertes Calciumsilikat enthalten war. Die Vergleichsprobe Nr. 7 hatte eine sehr geringe Korrosionsfestigkeit gegen geschmolzenen Stahl, da der Gehalt an kristallstabilisiertem Calciumsilikat weit außerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung lag. Die Vergleichsprobe Nr. 8 hatte eine sehr geringe Korrosionsfestigkeit, da der Graphitgehalt weit außerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung lag, obgleich sowohl der Gehalt an Zirkoniumoxidklinker, bestehend aus Calciumzirkonat, als auch der Gehalt an kristallstabilisiertem Calciumsilikat innerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung lag. Die Vergleichsproben Nr. 9 und 10 wiesen ein hohes Anhaftausmaß von nicht-metallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde, auf, da weder Zirkoniumoxidklinker, bestehend aus Calciumzirkonat, noch kristallstabilisiertes Calciumsilikat enthalten waren. Die Vergleichsprobe Nr. 11 hatte eine geringe Festigkeit gegen Absplitterung, obgleich kein Anhaften von nicht-metallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde, auftrat, da anstelle von kristallstabilisiertem Calciumsilikat Calciummetasilikat ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) in großer Menge enthalten war.

Gemäß der wie oben im einzelnen beschriebenen erfindungsgemäßen Gießschnauze für geschmolzenen Stahl ist es möglich, ein Verkleinern oder Verstopfen der Schnauzenbohrung, welche durch das Anhaften von nicht-metallischen Einschlüssen, wie α -Tonerde, verursacht wird, während einer langen Zeitspanne dauerhaft zu verhindern, ohne einen Strukturabbau des feuerfesten Materials zu verursachen, wodurch viele industriell nutzbare Effekte verfügbar werden.

Patentansprüche

1. Gießschnauze für Stahlschmelze, mit einer längs ihrer Achse verlaufenden Bohrung zum Durchfluß der Stahlschmelze, wobei wenigstens ein Teil des inneren Abschnittes der Gießschnauze, der die Bohrung zum Durchfluß der Stahlschmelze bildet, aus einem feuerfesten Material gebildet ist, das aus Zirkoniumoxidklinker, der zwischen 40 und 89 Gew.-% Calciumzirkonat enthält, wobei der Gehalt an Calciumoxid im Zirkoniumoxidklinker im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkoniumoxidklinker liegt, aus Graphit zwischen 10 und 35 Gew.-% und aus Calciumsilikat zwischen 1 und 30 Gew.-% besteht, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Calciumsilikat ein kristallstabilisiertes Calciumsilikat, bestehend aus Dicalciumsilikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) und Tricalciumsilikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), zwischen 1 bis 30 Gew.-% ist, wobei der jeweilige Gehalt an Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid als Stabilisatoren im kristallstabilisierten Calciumsilikat im Bereich von 62 bis 73 Gewichtsteilen bzw. von 26 bis 34 Gewichtsteilen bzw. von 1 bis 5 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile des kristallstabilisierten Calciumsilikats liegt, wobei der Gesamtgehalt an Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid zumindest 95 Gewichtsteile beträgt.
2. Gießschnauze für Stahlschmelze, mit einer längs ihrer Achse verlaufenden Bohrung zum Durchfluß der Stahlschmelze, wobei die gesamte Gießschnauze aus einem feuerfesten Material gebildet ist, das aus Zirkoniumoxidklinker, der zwischen 40 und 89 Gew.-% Calciumzirkonat enthält, wobei der Gehalt an Calciumoxid im Zirkoniumoxidklinker im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkoniumoxidklinker liegt, aus Graphit zwischen 10 und 35 Gew.-% und aus Calciumsilikat zwischen 1 und 30 Gew.-% besteht, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Calciumsilikat ein kristallstabilisiertes Calciumsilikat, bestehend aus Dicalciumsilikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) und Tricalciumsilikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), zwischen 1 bis 30 Gew.-% ist, wobei der jeweilige Gehalt an Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid als Stabilisatoren im kristallstabilisierten Calciumsilikat im Bereich von 62 bis 73 Gewichtsteilen bzw. von 26 bis 34 Gewichtsteilen bzw. von 1 bis 5 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile des kristallstabilisierten Calciumsilikats liegt, wobei der Gesamtgehalt an Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid zumindest 95 Gewichtsteile beträgt.
3. Gießschnauze für Stahlschmelze, mit einer längs ihrer Achse verlaufenden Bohrung zum Durchfluß der Stahlschmelze, wobei der gesamte innere Abschnitt der Gießschnauze aus einem feuerfesten Material gebildet ist, das aus Zirkoniumoxidklinker, der zwischen 40 und 89 Gew.-% Calciumzirkonat enthält, wobei der Gehalt an Calciumoxid im Zirkoniumoxidklinker im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen

bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkoniumoxiddlinker liegt, aus Graphit zwischen 10 und 35 Gew.-% und aus Calciumsilikat zwischen 1 und 30 Gew.-% besteht, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Calciumsilikat ein kristallstabilisiertes Calciumsilikat, bestehend aus Dicalciumsilikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) und Tricalciumsilikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), zwischen 1 bis 30 Gew.-% ist, wobei der jeweilige Gehalt an Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid als Stabilisatoren im kristallstabilisierten Calciumsilikat im Bereich von 62 bis 73 Gewichtsteilen bzw. von 26 bis 34 Gewichtsteilen bzw. von 1 bis 5 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile des kristallstabilisierten Calciumsilikats liegt, wobei der Gesamtgehalt an Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid zumindest 95 Gewichtsteile beträgt.

4. Gießschnauze für Stahlschmelze, mit einer längs ihrer Achse verlaufenden Bohrung zum Durchfluß der Stahlschmelze, wobei wenigstens ein Teil des inneren Abschnittes der Gießschnauze, der die Bohrung zum Durchfluß der Stahlschmelze bildet, aus einem feuerfesten Material gebildet ist, das aus Zirkoniumoxiddlinker, der zwischen 40 und 89 Gew.-% Calciumzirkonat enthält, wobei der Gehalt an Calciumoxid im Zirkoniumoxiddlinker im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile Zirkoniumoxiddlinker liegt, aus Graphit zwischen 10 und 35 Gew.-% und aus Calciumsilikat zwischen 1 und 30 Gew.-% besteht, wobei der Zirkonklinker eine mittlere Teilchengröße bis zu $44\text{ }\mu\text{m}$ und der Graphit eine mittlere Teilchengröße bis zu $500\text{ }\mu\text{m}$ aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Calciumsilikat ein kristallstabilisiertes Calciumsilikat, bestehend aus Dicalciumsilikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) und Tricalciumsilikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), zwischen 1 bis 30 Gew.-% ist, wobei der jeweilige Gehalt an Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid als Stabilisatoren im kristallstabilisierten Calciumsilikat im Bereich von 62 bis 73 Gewichtsteilen bzw. von 26 bis 34 Gewichtsteilen bzw. von 1 bis 5 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile des kristallstabilisierten Calciumsilikats liegt, wobei der Gesamtgehalt an Calciumoxid, Kieselsäure und Boroxid zumindest 95 Gewichtsteile beträgt, wobei das kristallstabilisierte Calciumsilikat eine mittlere Teilchengröße bis zu $44\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

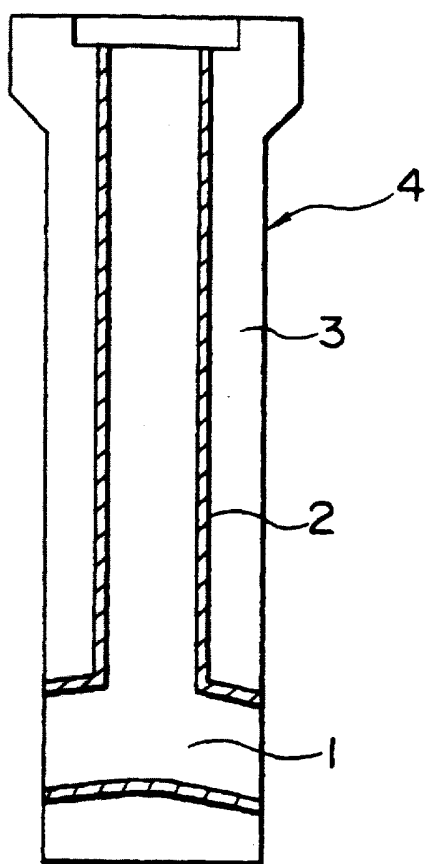


FIG. 2

